

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



## **TESIS DOCTORAL**

**Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las  
nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Raúl Muelas Gamo**

Directores

Francisco Javier Pérez Trujillo

Alina Agüero Bruna

**Madrid, 2016**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería  
Metalúrgica**



**RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A LOS  
FENÓMENOS DE DEGRADACIÓN EN LAS  
NUEVAS TURBINAS GENERADORAS DE  
ENERGÍA POR VAPOR DE AGUA.**

**TESIS DOCTORAL**

Raúl Muelas Gamó

**Madrid, 2015**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.**

**PROGRAMA DE DOCTORADO CIENCIA Y TEGNOLOGÍA DE  
MATERIALES.**

**DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL**

Dr. Francisco Javier Pérez Trujillo

Dra. Alina Agüero Bruna

**Madrid, 2015**

**RECUBRIMIENTOS  
RESISTENTES A LOS  
FENÓMENOS DE  
DEGRADACIÓN EN LAS  
NUEVAS TURBINAS  
GENERADORAS DE ENERGÍA  
POR VAPOR DE AGUA.**



## **AGRADECIMIENTOS**

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Procesos y Tecnología del Área de Materiales Metálicos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) bajo la dirección de Fco. Javier Pérez Trujillo y Alina Agüero Bruna, a quienes quiero expresar mi profundo y más sincero agradecimiento por toda la ayuda y consejos prestados a lo largo de este tiempo.

A todos los compañeros del departamento de Materiales y Estructuras, y en especial a los amigos que he tenido dentro del mismo y que han contribuido en gran medida en la realización de este trabajo acompañándome y ayudándome no solo a nivel profesional sino también a nivel personal; Ana Pastor Muro, Alicia Román Gárate, Javier García de Blas y Juan Carlos del Hoyo

No podría dejar de agradecer a toda mi familia por el apoyo y comprensión recibida en los momentos difíciles y en especial a mi madre, Carmen que con su tesón y energía me da fuerzas cada día para superarme.

Quisiera agradecer a mi hijo Mario y a mis inseparables Argel y Español por los momentos de calma que me dan cada vez que estoy a su lado.

Finalmente, quiero agradecer a Felisa Gallego Mínguez, su apoyo incondicional, su amistad y sobre todo su honestidad, ayudándome en cada tropiezo y ofreciendo su mano para seguir

---

---

## ÍNDICE

---

# **RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A LOS FENÓMENOS DE DEGRADACIÓN EN LAS NUEVAS TURBINAS GENERADORAS DE ENERGÍA POR VAPOR DE AGUA.**

## **1. INTRODUCCION**

## **2. ANTECEDENTES DEL TEMA**

**2.1** TRANSFORMACIONES ENERGÉTICAS EN UNA CENTRAL TERMOELÉCTRICA CLÁSICA. CICLOS TERMODINÁMICOS DE VAPOR.

**2.2** EL CICLO DEL CARBÓN.

**2.3** FUNCIONAMIENTO DE UNA PLANTA DE GENERACIÓN DE ENERGÍA MEDIANTE VAPOR.

**2.3.1** Emisiones contaminantes e impacto ambiental en las centrales eléctricas mediante carbón.

**2.3.2** La combustión como fuente de contaminación. Problema del CO<sub>2</sub>

## **3. MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA EN TURBINAS DE VAPOR**

**3.1** ACEROS FERRITICOS MARTENSITICOS CON ALTOS CONTENIDOS EN Cr (9-12%) EMPLEADOS EN LAS TURBINAS DE VAPOR.

**3.2** USO DE LOS ACEROS FERRÍTICOS-MARTENSÍTICOS EN LAS PLANTAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA POR VAPOR DE AGUA.

**3.2.1** Componentes de la Caldera. Tuberías.

**3.2.2** Componentes de la Turbina.

## **4. CORROSIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS**

**4.1** MECANISMOS DE OXIDACIÓN

**4.2** TERMODINÁMICA DE LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

**4.3** CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

**5. EFFECTO DEL VAPOR DE AGUA.****6. RECUBRIMIENTOS**

**6.1** RECUBRIMIENTOS PARA SU USO A ALTAS TEMPERATURAS.

**6.2** MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES.

**6.3** TIPOS DE RECUBRIMIENTOS.

**6.4** TÉCNICAS PARA LA DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

**6.4.1** Tratamientos que no alteran la composición química de la superficie.

**6.4.2** Tratamientos que modifican la composición química de la superficie.

**6.4.3** Procesos que forman una capa o recubrimiento sobre la superficie.

**6.4.3.1** Vía Húmeda:

**6.4.3.1.1** Electroquímicos.

**6.4.3.1.2** Autocatalíticos.

**6.4.3.1.3** Tratamientos de Conversión.

**6.4.3.1.4** Orgánicos.

**6.4.3.1.5** Sol-Gel.

**6.4.3.1.6** Hot-Dip.

**6.4.3.1.7** Slurries.

**6.4.3.2** Vía Seca:

**6.4.3.2.1** CVD

**6.4.3.2.2** PVD

**6.4.3.2.3** Proyección Térmica.

**7. PINTURAS. RECUBRIMIENTOS SLURRY.**

**7.1** INTRODUCCIÓN.

**7.2** HISTORIA.

**7.3** MATERIALES FORMADORES DE PELICULA.

**7.3.1** Aglutinantes.

**7.3.2** Pigmentos.

---

	<b>7.3.3</b>	Aditivos.
	<b>7.3.4</b>	Disolventes y Diluyentes.
<b>7.4</b>		FORMACIÓN DE LA PELICULA.
<b>7.5</b>		PROPIEDADES GENERALES DE UNA PELICULA.
<b>7.6</b>		OPERACIONES PREVIAS AL PINTADO.
	<b>7.6.1</b>	Homogenización.
	<b>7.6.2</b>	Viscosidad.
	<b>7.6.3</b>	Filtración.
<b>7.7</b>		METODOS DE APLICACIÓN.
	<b>7.7.1</b>	Pincel.
	<b>7.7.2</b>	Guante.
	<b>7.7.3</b>	Rodillo.
	<b>7.7.4</b>	Espátula.
	<b>7.7.5</b>	Cortina.
	<b>7.7.6</b>	Rodillo Rotatorio.
	<b>7.7.7</b>	Inmersión.
	<b>7.7.8</b>	Vacío.
	<b>7.7.9</b>	Electrodeposición.
	<b>7.7.10</b>	Pulverización por Pistola.
<b>7.8</b>		TÉCNICAS DE APLICACIÓN.
<b>7.9</b>		RECUBRIMIENTO SLURRY.
<b>8.</b>	<b><u>PROYECCIÓN TÉRMICA</u></b>	
<b>8.1</b>		VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA.
<b>8.2</b>		APLICACIONES DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA.
<b>8.3</b>		TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA.
	<b>8.3.1</b>	Proyección térmica por llama.

8.3.2 Proyección térmica por detonación.

8.3.3 Proyección térmica por llama de alta velocidad. (HVOF).

8.3.4 Proyección térmica por arco eléctrico.

8.3.5 Proyección térmica por plasma.

**8.4**      VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE PROYECCIÓN  
             TÉRMICA.

8.4.1 Preparación superficial del sustrato.

8.4.2 Distancia de proyección.

8.4.3 Ángulo de proyección.

8.4.4 Potencia o energía suministrada a la llama.

8.4.5 El polvo alimentado.

8.4.6 Velocidad de la antorcha.

8.4.7 La atmósfera de proyección

**9.      MATERIALES REFERENCIA DEL TRABAJO.**

9.1      INTERMETÁLICOS. FeAl.

9.2      ACEROS INXODABLES. FeCr.

9.3      ALEACIONES De Ni. NiCr

**10.     NOVEDADES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS A DESARROLLAR**

**11.     OBETIVOS DE LA TESIS**

**12.     PARTE EXPERIMENTAL**

12.1      ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO.

12.1.1 Selección del material base.

12.1.2 Selección de los recubrimientos.

12.1.3 Técnica de preparación de muestras por la técnica de  
             Slurry.

**12.1.4** Técnica de preparación de muestras por la técnica de HVOF.

**12.1.4.1** Etapas de la proyección Térmica por HVOF.

**12.1.4.2** Como afectan los parámetros de los gases a los recubrimientos

**12.1.4.2.1** Efecto del caudal de Hidrógeno

**12.1.4.2.2** Efecto del caudal del Nitrógeno

**12.1.4.2.3** Efecto del caudal de Oxígeno

**12.1.5** Ensayo de oxidación por vapor a alta temperatura.

**12.1.6** Técnicas de caracterización.

**12.1.6.1** Preparación Metalográfica.

**12.1.6.2** Análisis Microestructural.

### **13. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **15.2 ACEROS FERRÍTICOS.**

**13.1.1** Estructura de los óxidos formados en los aceros ferríticos con 9% en Cr, sin recubrir a 650°C en atmósfera de 100% vapor de agua.

**13.1.2** Evolución de la oxidación de los Ac. ferríticos P22, P23 y P92 sin recubrir a 650°C en Atmosfera 100% vapor de agua.

**13.1.3** Evolución de la oxidación de los Ac. ferríticos P91 y P92 sin recubrir a 650°C en Atmosfera 100% vapor de agua.

#### **15.3 RECUBRIMIENTO SLURRY SOBRE ACERO FERRÍTICO P92.**

**13.2.1** Estructura del recubrimiento por “slurry” de aluminio sobre acero ferrítico P92.

**13.2.2** Efecto de la preparación superficial del sustrato sobre el recubrimiento.

**13.2.3** Evolución de la oxidación del acero recubierto por “slurry” a 650°C en atmósfera de 100% vapor de agua.

**13.2.4** Comparación en la evolución de los aceros ferríticos P22, P23 y P92 recubiertos por “slurry” a 650°C en atmósfera de 100% vapor de agua.

**13.2.5** Efecto del Si y del Ni como aleantes del intermetálico en los recubrimientos de “slurry de Aluminio”.

**15.4** RECUBRIMIENTOS HVOF SOBRE ACERO FERRÍTICO P92.

**13.3.1** Optimización de los recubrimientos por Proyección Térmica.

**13.3.2** Estructura del recubrimiento por HVOF de Ni20Cr.

**13.3.2.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por Ni20Cr a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.3** Estructura del recubrimiento por HVOF de NiCrBSi.

**13.3.3.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por NiCrBSi a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.4** Estructura del recubrimiento por HVOF de Fe17Cr.

**13.3.4.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por Fe17Cr a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.5** Estructura del recubrimiento por HVOF de Fe50Cr.

**13.3.5.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por Fe50Cr a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.6** Estructura del recubrimiento por HVOF de Fe50CrOx.

**13.3.6.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por Fe50CrOx a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.7** Estructura del recubrimiento por HVOF de AAD.

**13.3.7.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por AAD a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.8** Comparación de los recubrimientos por HVOF con alto contenido en Cr.

**13.3.9** Estructura del recubrimiento por HVOF de Fe16Al.



**13.3.9.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por Fe16Al a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.10** Estructura del recubrimiento por HVOF de AlFeCoCr.

**13.3.10.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por AlFeCoCr a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.11** Estructura del recubrimiento por HVOF de FeCrAl.

**13.3.11.1** Evolución de la oxidación del acero recubierto por FeCrAl a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua.

**13.3.12** Comparación de los recubrimientos por HVOF con alto contenido en Al.

**13.3.13** Comparación de los todos los recubrimientos por HVOF.

## **14. CONCLUSIONES**

## **15. SUMMARY**

- 15.1** BACKGROUND
- 15.2** AIMS OF THIS WORK
- 15.3** EXPERIMENTAL PROCEDURE
- 15.4** COATINGS RESULTS
- 15.5** CONCLUSIONS
- 15.6** OUTLOOK

## **16. BIBLIOGRAFÍA**

## **CAPÍTULO 1**

---

### **INTRODUCCIÓN**

---

## 1. INTRODUCCIÓN

En general, la generación de energía eléctrica consiste en transformar alguna clase de energía química, mecánica, térmica o luminosa, entre otras, en energía eléctrica. Para la generación industrial se recurre a instalaciones denominadas centrales eléctricas, que ejecutan alguna de las transformaciones citadas. Estas constituyen el primer escalón del sistema de suministro eléctrico. La generación eléctrica se realiza, básicamente, mediante un generador; si bien estos no difieren entre sí en cuanto a su principio de funcionamiento, varían en función a la forma en que se accionan. Explicado de otro modo, difiere en qué fuente de energía primaria utiliza para convertir la energía contenida en ella, en energía eléctrica.

Desde que Nikola Tesla descubrió la corriente alterna y la forma de producirla en los alternadores, se ha llevado a cabo una gran actividad tecnológica para llevar la energía eléctrica a todos los lugares habitados del mundo, por lo que, junto a la construcción de grandes y variadas centrales eléctricas, se han construido sofisticadas redes de transporte y sistemas de distribución. Sin embargo, el aprovechamiento ha sido y sigue siendo muy desigual en todo el planeta. Así, los países industrializados o del Primer mundo son grandes consumidores de energía eléctrica, mientras que los países del llamado Tercer mundo apenas disfrutan de sus ventajas.

La demanda de energía eléctrica de una ciudad, región o país tiene una variación a lo largo del día. Esta variación es función de muchos factores, entre los que destacan: tipos de industrias existentes en la zona y turnos que realizan en su producción, climatología extremas de frío o calor, tipo de electrodomésticos que se utilizan más frecuentemente, tipo de calentador de agua que haya instalado en los hogares, la estación del año y la hora del día en que se considera la demanda. La generación de energía eléctrica debe seguir la curva de demanda y, a medida que aumenta la potencia demandada, se debe incrementar la potencia suministrada.

Dependiendo de la fuente primaria de energía utilizada, las centrales generadoras se clasifican en químicas cuando se utilizan plantas de radioactividad, que generan energía eléctrica con el contacto de esta, termoeléctricas (de carbón, petróleo, gas, biomasa, nucleares y solares termoeléctricas), hidroeléctricas (aprovechando las corrientes de los ríos o del mar: mareomotrices), eólicas y solares fotovoltaicas. La

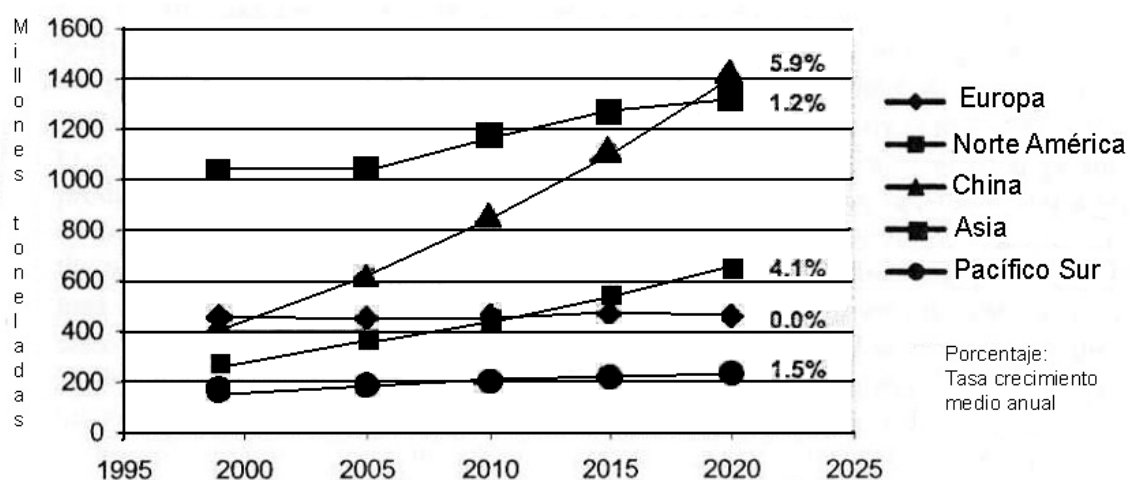
mayor parte de la energía eléctrica generada a nivel mundial proviene de los dos primeros tipos de centrales reseñados. Todas estas centrales, excepto las fotovoltaicas, tienen en común el elemento generador, constituido por un alternador de corriente, movido mediante una turbina que será distinta dependiendo del tipo de energía primaria utilizada.

Desde hace décadas, el objetivo principal que se pretende conseguir en las plantas de generación de energía termoeléctricas, es el aumento de la eficiencia térmica. El aumento de esta eficiencia térmica no solo repercute en el aspecto económico, el cual toda industria persigue, al reducir la cantidad de combustible utilizado, sino que además, este incremento de la eficiencia, reduciría a su vez, la cantidad de emisiones de gases contaminantes de efecto invernadero por kilovatio producido <sup>[1, 2]</sup>, contribuyendo por tanto a reducir el impacto medioambiental.

La búsqueda de aumentos en la eficiencia térmica del orden del 46% en las plantas de generación de energía eléctrica, usando como combustible fósil el carbón, es un reto importante. En estos momentos la tendencia mundial es la utilización de otras fuentes de energía que no produzcan emisiones elevadas de gases contaminantes SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>, y que a su vez sean económicamente rentables en lo referente a los materiales necesarios para su implantación.

En la actualidad <sup>[3]</sup>, la gran demandante de energía eléctrica por combustible fósil a nivel mundial es Asia, seguida de Estados Unidos y Europa como puede observarse en la figura 1.

**Demanda de Carbón para la producción de electricidad 1999-2020**

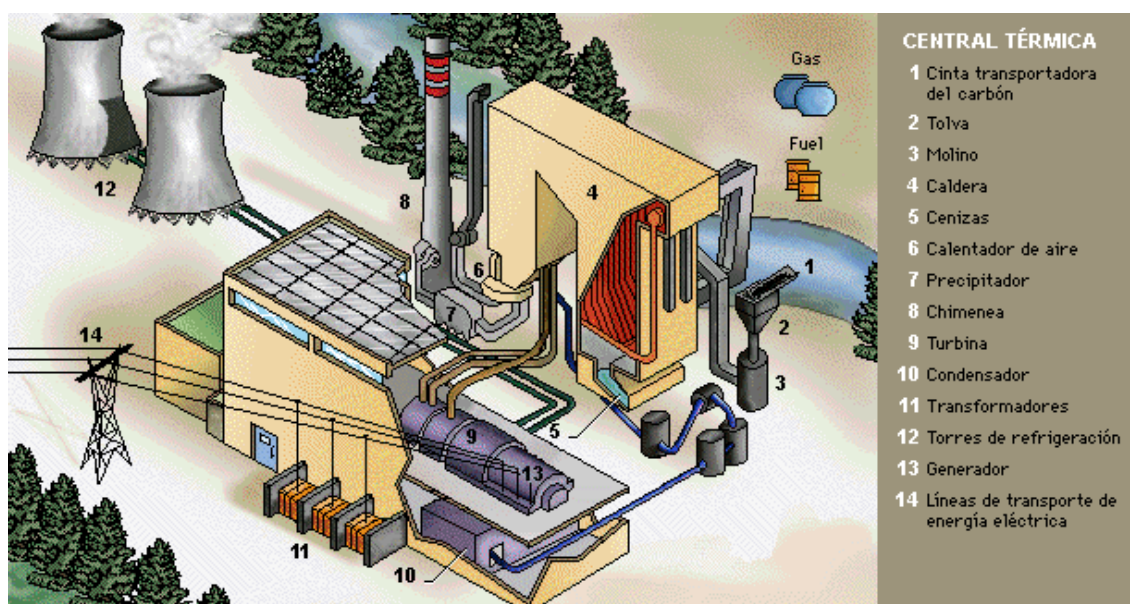


**Fig. 1: Previsiones en la demanda de electricidad por continentes desde el año 1999 al 2020.**

El fundamento básico de operación de las plantas de generación de energía eléctrica usando como combustible sólido el carbón, consiste en hacer pasar por una turbina, vapor de agua a elevada presión y temperatura (generado en una caldera por combustión de carbón). La turbina transforma la energía del vapor en energía mecánica, y esta energía mecánica es transformada en eléctrica mediante un alternador.

Energía Térmica → Energía Mecánica → Energía Eléctrica

En la figura 4 están representados de forma general, los principales componentes de la sección de la caldera en una planta de generación de energía eléctrica por vapor de agua.



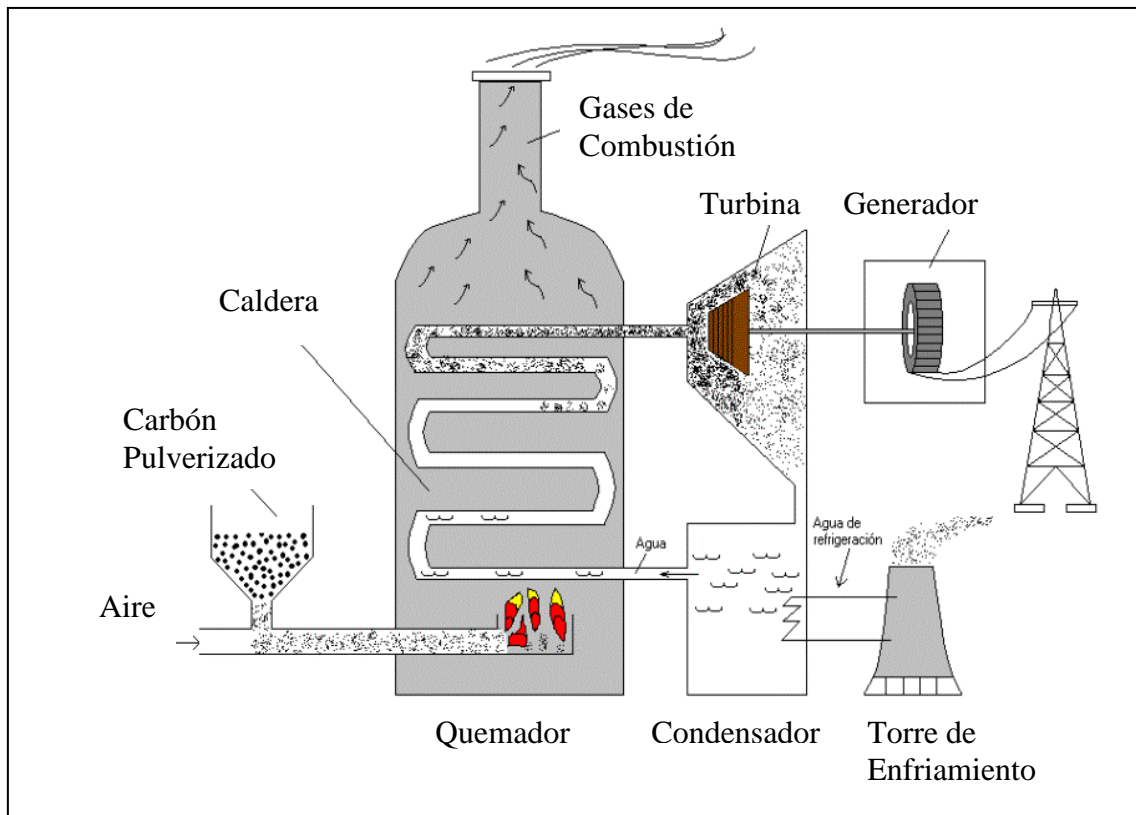
**Fig. 2: Principales componentes de la sección de la caldera en una planta de generación de energía eléctrica por vapor.**

Inicialmente, el combustible sólido, en este caso carbón, es transportado mediante la cinta (1), hacia las tolvas (2) para pasar al molino (3) donde se convierte en polvo. El medio comburente, aire en este caso se precalienta (6) y se inyecta junto al carbón en la zona de caldera para llevar a cabo el proceso de combustión. Esta

combustión produce un calentamiento del agua que pasa por las tuberías de la caldera, esta agua ha sido previamente calentada a la temperatura de ebullición mediante el economizador (4) lo cual favorece la velocidad de reacción. Posteriormente, mediante el supercalentador, se eleva la temperatura del vapor a la temperatura y presión de operación. Mediante una red de tuberías el vapor se transporta a la turbina de alta presión donde éste se expande moviendo la turbina (9) que esta acoplada mediante un eje al generador (13). El vapor ya expandido se vuelve a calentar en un recalentador y es transportado a otras turbinas de media y baja presión donde se expande otra vez. El objetivo de esta triple disposición es aprovechar al máximo la fuerza del vapor, ya que este va perdiendo presión progresivamente. Así pues, el vapor de agua a presión hace girar la turbina, generando energía mecánica. Hemos conseguido transformar la energía térmica en energía mecánica de rotación. El vapor, con el calor residual no aprovechable, pasa de la turbina al condensador (10). Aquí, a muy baja presión (vacío) y temperatura (40°C), se convierte de nuevo en agua, la cual es conducida otra vez a la caldera a fin de reiniciar el ciclo productivo. El calor latente de condensación del vapor de agua es absorbido por el agua de refrigeración, que lo entrega al aire del exterior en las torres de enfriamiento (12). La energía mecánica de rotación que lleva el eje de la turbina es transformada a su vez en energía eléctrica por medio de un generador (13) síncrono acoplado a la turbina.

Los gases de combustión se limpian en la zona (5) y (7), y mediante un ventilador se dirigen a la chimenea (8) donde se expulsan a la atmósfera.

En la figura 5 podemos observar la sección del corte transversal de la caldera, donde se observan la red de tuberías interiores.



**Fig. 3: Esquema básico de la sección de la caldera en una planta de generación de energía eléctrica por vapor.**

Este proceso se rige por el ciclo térmico de Rankine, el cual al no partir de una elevada temperatura de combustión, se vuelve muy poco eficiente, tan solo del orden del 40% para un ciclo subcrítico <sup>[4]</sup>. La manera más sencilla de lograr el incremento de la eficiencia térmica en las plantas de generación de energía es el aumento de la temperatura y de la presión del vapor de agua en la entrada de las turbinas de vapor.

Con el transcurso de los años y teniendo como objetivo el aumentar la eficiencia térmica, las condiciones del vapor a la entrada de las turbinas han variado, según ha ido mejorando la calidad de los materiales de las misma, desde condiciones subcríticas a supercríticas e incluso ultrasupercríticas:

- Condiciones subcríticas. El vapor se encuentra a temperaturas entre 540-565°C y presiones no superiores a 22 MPa. Se corresponde con las condiciones de operación de las plantas de generación hasta la década de 1990 <sup>[2, 5]</sup>.
- A partir de la década de 1990 se produce un gran avance en el aumento de la temperatura de operación de las turbinas, llegando a los 610°C al inicio de este siglo <sup>[2]</sup>.
- Las condiciones de operación supercríticas y ultrasupercríticas de las plantas térmicas se producen a presiones alrededor de 30 MPa. y temperaturas del vapor entre 620-630°C <sup>[5]</sup>, llegando incluso a los 650°C <sup>[6]</sup>.
- Actualmente se intentan incrementar las condiciones de operación desarrollando materiales que resistan condiciones de vapor más agresivas, un aumento de la temperatura hasta los 650°C e incluso a 760°C y presiones de 38,5 MPa<sup>[7]</sup>.

Para asegurar el suministro de electricidad para las siguientes décadas, es necesario empezar a tener en cuenta nuevas plantas de generación de energía por incineración de combustible fósil, más eficientes y que produzcan menos emisiones de gases contaminantes SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Las plantas de ciclo combinado (gas-carbón) se basan en usar dos ciclos térmicos el de Joule y el de Rankine, para aprovechar el calor sobrante de uno en otro. Con esta combinación, se poseen los mejores rendimientos y menores emisiones de gases, pero en este caso, Europa debería importar el gas para ser utilizado como materia prima combustible, encareciendo mucho el proceso. Por lo tanto a día de hoy, parece más rentable mejorar el proceso ya existente de generación de energía por combustión de carbón.

Otras de las opciones que se barajan actualmente son las plantas de oxí-combustión, en las cuales en vez de inyectar aire como en el caso de las tradicionales, que debido a su contenido en N contamina medioambientalmente al emitir gases del tipo NO<sub>x</sub>, se inyecta únicamente Oxígeno, que aunque aumente el gas de efecto invernadero CO<sub>2</sub>, este al no estar mezclado con el NO<sub>x</sub>, su captura se hace más eficiente. Pero claro al cambiar el tipo de combustión cambian los tipos de



contaminantes y por tanto también cambian los requerimientos en los materiales de las plantas, este tema se encuentra actualmente en estudio y desarrollo.

Otro tipo de plantas de generación de energía por vapor de agua en estudio, son las que utilizan en vez de carbón como combustible, biomasa, con lo que se favorece a la sostenibilidad del medio, al reciclar productos orgánicos. La utilización de energías renovables, en la actualidad, queda limitado por su elevado coste y por su aleatoria disponibilidad.

De acuerdo con el estado de la producción de energía en Europa, una de las soluciones que tenemos a corto plazo para la generación de electricidad, es mediante la utilización de combustibles fósiles con un tratamiento final de gases de combustión, con el fin de alcanzar el objetivo de cero emisiones.

Las reservas de carbón son suficientes para proporcionar un suministro de energía sostenible durante siglos. La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, ofrece un elevado potencial de reducción de CO<sub>2</sub>, además de unos costes inferiores que las fuentes de energía renovables. El coste normalizado de la electricidad generada en centrales de carbón pulverizado es actualmente menor que el de plantas de ciclo combinado. Si bien los costos de capital de las unidades de ciclo combinado de GN son sólo la mitad de la de carbón pulverizado, los costos de combustible son mucho más elevados e inestables.

Las centrales eléctricas de carbón pulverizado aparecen por primera vez en la década de 1920 y han ido mejorado enormemente en los últimos 80 años, aunque sigue siendo una tecnología relativamente simple.

Las mejoras en el rendimiento en las plantas de última generación por combustión de carbón denominadas en inglés Ultra SuperCritical (USC) sólo se pueden obtener, incrementando las condiciones de operación de la planta (temperatura, presión), lo cual afecta de manera fundamental a los materiales utilizados en su construcción.

Por lo tanto, los componentes de las plantas de generación de energía operando en condiciones supercríticas y ultrasupercríticas deberán ser de materiales desarrollados para soportar estas condiciones más agresivas, tanto desde el punto de vista mecánico y en especial su comportamiento a la fluencia, como de su

resistencia a la oxidación en vapor, tema sobre el que se desarrollarán los trabajos de esta Tesis Doctoral.

En estas condiciones, los principales componentes, fabricados con materiales sometidos a estudio durante la realización de este proyecto y afectados por la exposición al ambiente agresivo de vapor de agua son las tuberías principales y “headers” (piezas de gran sección) y las tuberías de la caldera (piezas de pequeña sección) así como los álabes, rotores y carcassas de las mismas turbinas de vapor.

Desde el **punto de vista mecánico**, unas mayores condiciones de operación implican el uso de materiales cuya resistencia a la fluencia en caliente, fatiga y corrosión-fatiga sean adecuados. Existen aceros ferrítico-martensíticos que presentan unas propiedades de resistencia a la fluencia en caliente aceptables a temperaturas de 650°C, reemplazando a otro tipo de aceros, utilizados hasta temperaturas de 530-565°C<sup>[8,195]</sup>.

El otro factor fundamental es la **resistencia a la oxidación** de los materiales utilizados. Los aceros ferrítico-martensíticos pueden formar una fina capa de óxido protector al estar expuestos a la oxidación en aire, pero en condiciones de oxidación en vapor, el comportamiento de estos materiales no es el adecuado, al formarse capas de óxidos poco protectores. Este comportamiento en atmósferas de vapor hace limitar el uso de los aceros ferrítico-martensíticos en componentes de las plantas de generación de energía, trabajando en condiciones críticas o supercríticas, ya que la formación de esas capas de óxido de magnetita, que cuando alcanzan un espesor límite se desprenden, pudiendo acarrear consecuencias muy negativas en el funcionamiento de la planta<sup>[9]</sup>:

- Durante el proceso de oxidación se produce la pérdida de material estructural de los diferentes componentes, con el consiguiente aumento de la tensión mecánica en las zonas afectadas, pudiendo repercutir a la vida en servicio.
- Al formarse diferentes capas de óxidos, se produce también en el material base pérdidas de elementos de aleación, haciendo variar las características microestructurales del material asociadas potencialmente a las propiedades de resistencia mecánica.
- Las capas de óxido formadas pueden disminuir la transferencia de calor con el consiguiente aumento localizado de la temperatura.

- Los óxidos que se forman no son adherentes, y por lo tanto pueden desprenderse y bloquear conducciones o erosionar componentes críticos, como los alabes de las turbinas <sup>[10]</sup>.

## **CAPÍTULO 2**

---

### **ANTECEDENTES DEL TEMA**

---

## 2. ANTECEDENTES DEL TEMA

Mejorar la eficiencia térmica para obtener una ganancia económica ha sido desde más de 250 años atrás, un reto para la ingeniería. Actualmente esa ganancia económica se superpone con una mayor conciencia medioambiental.

La primera máquina de vapor fue construida por Newcomen en 1750 cuya función era sacar el agua de las profundidades de la tierra y logró 0.5% de eficiencia<sup>[11]</sup>. James Watt patentó mejoras en la eficiencia en 1769 logrando hasta un 2,7% en el año 1775 con una presión máxima de trabajo de unos 0.034 MPa., dando comienzo así la Revolución Industrial.

En el año 2000 dos empresas americanas Two Babcock & Wilcox Power Generation Group, Inc. (B&W PGG) realizaron grandes esfuerzos para mejorar el diseño de estas plantas para llegar a las condiciones supercríticas. En un primer esfuerzo colaboro el departamento americano de Energía (DOE) y La Oficina de Desarrollo de Carbón OHIO (OCDO) subvencionando un programa llamado A-USC (materiales avanzados para las plantas ultra supercríticas) a través de un consorcio de fabricantes de calderas entre otros ( Alstom Power, Riley Power, Babcock and Wilcox and Foster Wheeler) y dirigido por el instituto de investigación de energía eléctrica (EPRI), en busca de mejoras en el diseño de las plantas y en la búsqueda de nuevos materiales para su calificación (ASME) para trabajar a presiones de 36,2 MPa y temperaturas de vapor de 735/760°C<sup>[12,13]</sup> usando una temperatura de alimentación del agua de 343°C.

Este incremento de la eficiencia reduce las emisiones de CO<sub>2</sub><sup>[152]</sup>, de NOx y de SOx, además de reducir la captura del carbón y el uso del agua entre otras cosas. Numerosos programas de investigación y desarrollo están surgiendo en el mundo para solventar los problemas inherentes de esas temperaturas y presiones de vapor extremas para los materiales.

La abundancia de carbón en todo el mundo hace prever el uso de este tipo de combustible por al menos unos 100 a 200 años más, pero la consideración principal es utilizar los recursos tan eficientemente y económicamente como sea posible. La generación de energía por vapor de agua mediante la combustión de carbón es responsable de casi el 50% de la electricidad consumida en los EEUU.

Si bien en sus inicios son las centrales hidroeléctricas las que posibilitan los primeros intercambios y entregas de energía eléctrica a través de incipientes redes de distribución limitadas a entornos locales, podemos considerar a las centrales de carbón como las verdaderas responsables del desarrollo estructural del sistema eléctrico organizado que hoy día se mantiene. Y es que la aparición de las centrales de carbón posibilita la generación a gran escala de electricidad y fomenta el carácter típicamente centralizador de este segmento de la actividad, lo que da origen al desarrollo asimismo de una red de distribución que abandona su carácter local para extenderse al ámbito regional e incluso nacional.

En el caso español las posibilidades hidráulicas de la península y el aislamiento político internacional fueron la base del desarrollo del sistema eléctrico hasta bien entrada la década de los 60 (en 1965 se superaban por vez primera los 10000 MW instalados de los cuales sólo 3000 eran térmicos). Es a partir de entonces y hasta la llegada del fueloil, primero, y de la energía nuclear, después, cuando el papel preponderante en la producción de electricidad recae sobre el carbón. No obstante, tradicionalmente el carbón se ha resistido tercamente a abandonar el panorama de la generación. Incluso hoy en día cuando el empuje del más respetuoso gas natural es más fuerte que ninguno de sus predecesores surgen voces en defensa del uso del carbón como combustible para la producción de electricidad.

La principal causa de esta longeva permanencia del carbón en el panorama eléctrico hay que situarla en el mejor reparto geográfico a nivel mundial de las cuencas carboníferas, lo que permite sea un recurso autóctono que evita la dependencia energética exterior. A esto cabe añadir que existe un comercio internacional consolidado, globalizado en dos zonas bien diferenciadas (zona del Atlántico y zona del Pacífico) y diversidad de orígenes, y una volatilidad de precios mucho más baja en comparación con otros combustibles fósiles. Si bien actualmente el consumo interior es muy superior al comercio internacional (sólo el 15% frente al 56% del petróleo) se presume un importante crecimiento futuro que, en el caso español (y también en otros muchos mercados) puede encaminarse a que el papel del carbón en la producción de electricidad quede en manos casi exclusivamente del carbón de importación. Ello dependerá en gran medida de la política de la U.E., sobre ayudas a su minería y de las decisiones políticas locales de mantener actividad en algunas cuencas.

En su contra juegan las consideraciones de tipo medioambiental. A la dificultad natural de aprovechar mediante combustión un producto sólido se une la

composición inadecuada del mismo con un porcentaje nada despreciable de cenizas y, en algunos casos, una presencia inadmisible de azufre.

## **2.1 TRANSFORMACIONES ENERGÉTICAS EN UNA CENTRAL TERMOELÉCTRICA CLÁSICA. CICLOS TERMODINÁMICOS DE VAPOR.**

El empleo de los combustibles fósiles en la producción de electricidad es posible a través de una serie de procesos de transformación sucesivos que permiten la conversión del poder calorífico del combustible en energía eléctrica. En estos procesos de transformación se contabilizan inevitablemente pérdidas de energía que impiden el aprovechamiento completo del potencial energético del combustible. Los procesos de transformación incluyen (1) la combustión del combustible y la transferencia del calor producido al refrigerante, lo que implica la conversión del poder calorífico del combustible en contenido entálpico del vapor generado; (2) expansión del vapor en una turbina, con la consiguiente conversión de la energía asociada al vapor sobrecalentado en energía mecánica en el eje de la turbina; y (3) conversión de la energía mecánica del alternador (accionado por la turbina) en energía eléctrica por variación del flujo magnético en el campo eléctrico giratorio formado por las bobinas conductoras del generador.

En las transformaciones mencionadas juegan un papel protagonista los dos elementos básicos fundamentales de cualquier central termoeléctrica clásica: la caldera y la turbina de vapor.

No es arriesgado asegurar que la práctica totalidad de los sistemas de una central térmica se asocian a uno de estos dos elementos e incluso la estructura organizativa se hace atendiendo a esta subdivisión.

En la caldera (o cámara de combustión) se produce la transferencia del calor obtenido en la combustión del combustible, cuya magnitud depende de la naturaleza y composición del mismo, al agua de un circuito de refrigeración a alta presión que se transforma en vapor sobrecalentado. Se trata de un proceso puramente termotécnico de intercambio del calor puesto en juego por mecanismos de convección y radiación de los gases de combustión y de la llama. El cálculo de las diversas pérdidas energéticas en la caldera asocia típicamente a este proceso un rendimiento en torno al 85-88%. La necesidad de evacuar los humos por encima de la temperatura de rocío ácido de estos unido a la formación de inquemados sólidos y

gaseosos y a la radiación emitida desde el hogar impiden una mayor eficiencia del proceso.

El contenido entálpico asociado al vapor sobrecalentado (y a alta presión) es aprovechado en un proceso termodinámico que se inicia con la expansión del vapor en la turbina. El diseño de las plantas de generación termoeléctrica pasa por aplicar los principios fundamentales de la termodinámica a una serie de procesos de conversión que definen un ciclo termodinámico basado en el agua-vapor. El ciclo del agua-vapor es un ciclo cerrado en tanto que el fluido, a partir de un estado inicial y tras sufrir una serie de transformaciones o procesos, vuelve finalmente a su estado de origen. Desde el punto de vista industrial el ciclo se cierra a partir de una serie de sistemas interconectados.

En este punto es obligada la referencia histórica del ciclo termodinámico de Carnot (Sadi Carnot, ingeniero francés, 1824) como punto de partida teórico e ideal del ciclo cerrado agua-vapor que se mueve entre dos niveles térmicos, un foco caliente (la caldera) y un foco frío (el sumidero de calor). Los diseñadores hablan frecuentemente de "la esclavitud de Carnot" para denotar el hecho de que, con independencia de la mejora en el diseño de las máquinas, el rendimiento de un ciclo agua-vapor no puede ser superior al rendimiento máximo del ciclo ideal de Carnot, que sólo depende de las temperaturas de los focos caliente y frío.

Esto implica la imposibilidad de superar la barrera del 65% para temperaturas de vapor del orden de los 600° C.

La materialización práctica del ciclo ideal de Carnot la lleva a cabo el Profesor William John Macquorn Rankine (1820-1872) al proponer una serie de variantes, como el bombeo de la fase condensada a baja presión y la absorción de calor desde el foco caliente a presión constante en vez de en un proceso isoterma. Además, con el fin de evitar un alto grado de humedad en el vapor expandido en los últimos escalones de la turbina, se tiende a sobrecalentar el vapor principal con lo que al mismo tiempo se incrementa el salto entálpico disponible.

La eficiencia energética de este ciclo termodinámico, conocido como ciclo simple de Rankine, puede incrementarse evidentemente mejorando el diseño de los equipos (haciendo más isentrópicos los procesos de bombeo del agua y expansión de vapor). En este sentido cabe destacar que las turbinas de vapor han alcanzado ya



hace muchos años su plena madurez por lo que no cabe esperar importantes mejoras en el rendimiento de las mismas (en torno al 85%). No obstante es bien conocido que la expansión del vapor a baja presión se hace con peor rendimiento que en alta presión por lo que pueden diseñarse ciclos termodinámicos que minimicen esta pérdida de eficiencia (por ejemplo, mediante extracciones de vapor desde la turbina de baja presión).

Pero también se puede mejorar la eficiencia del ciclo actuando sobre aspectos termodinámicos del mismo: el aumento de la presión y/o temperatura del vapor en la admisión a turbina conduce a la mejora el rendimiento, al hacerlo la temperatura del foco caliente (piénsese en Carnot). No obstante, actualmente el valor máximo de temperatura está limitado por cuestiones metalúrgicas a una temperatura máxima de metal en la zona de sobrecalentamiento de 600 C, siempre que se empleen aceros fuertemente aleados (en las unidades ultrasupercríticas). El límite impuesto por los habituales aceros ferríticos se sitúa en 545°C. La presión no constituye en sí misma un problema, existiendo actualmente centrales que operan muy por encima del punto crítico del agua, 226 bar, (por ejemplo a 250 bar). Asimismo, rebajar el nivel de vacío del condensador también permite mejorar el rendimiento, al descender la temperatura del foco frío, si bien a costa de aumentar la humedad del vapor expandido. No obstante, el grado de vacío que puede alcanzarse está limitado por las características o posibilidades del foco frío. Así la mayor capacidad de refrigeración se atribuye al agua de mar, en circuito abierto, y la menor a los sistemas de condensación con aire. Los valores típicos del grado de vacío del condensador se sitúan en torno a los 30-80 mbar en el primer caso y 120-200 en el segundo.

Existen distintas variantes al ciclo simple de Rankine, de entre las cuales las más comúnmente aplicadas son el recalentamiento intermedio del vapor y la regeneración (o precalentamiento) de la fase líquida.

El recalentamiento intermedio del vapor expandido parcialmente en la turbina de alta presión contribuye a la mejora del rendimiento global de la instalación y además desplaza la curva de expansión del vapor hacia la derecha lo que resulta en un punto final de expansión en turbina (turbine end point) limitado en humedad. En este caso, la presión del vapor recalentado es un 20-25% de la presión máxima, mientras la temperatura coincide en la práctica con la del vapor sobrecalentado (o hasta 20° C superior). El recalentamiento se efectúa en la zona de recuperación de

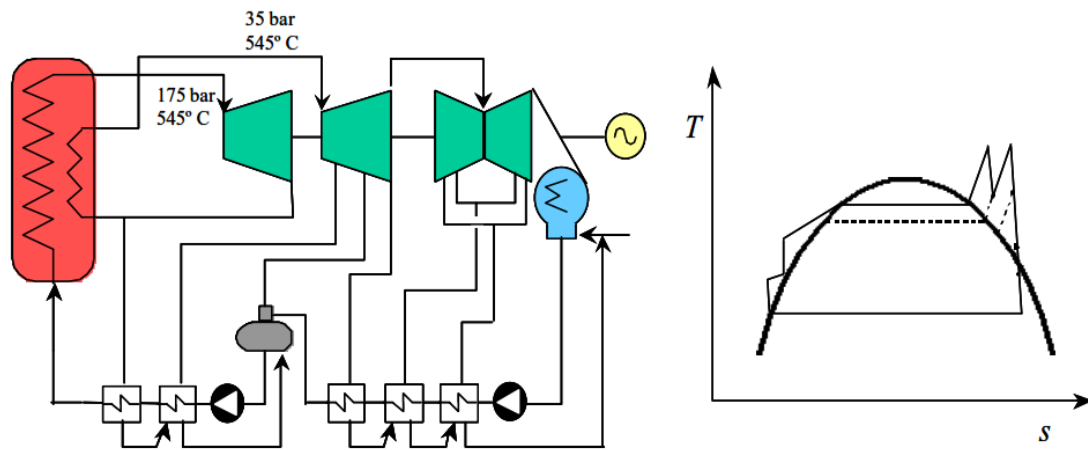
calor de la caldera, en el caso de centrales térmicas convencionales, y con vapor vivo y/o de primera extracción, en el caso de las centrales nucleares. En algunas ocasiones, cuando la potencia instalada es muy elevada, pueden realizarse varios recalentamientos. Esto ocurre típicamente en configuraciones supercríticas.

El ciclo de Rankine con precalentamiento regenerativo del agua de alimentación a la caldera mediante extracciones de vapor de la turbina es otra de las configuraciones adoptada habitualmente. Desde el punto de vista termodinámico resulta más eficiente el precalentamiento del agua con vapor extraído de la turbina que expandir este, con mal rendimiento, en las últimas etapas de turbina. Otra ventaja de la regeneración es la de disminuir el caudal de vapor que accede al condensador lo que permite reducir el volumen de la turbina de baja presión, ya que el volumen específico del vapor aumenta considerablemente. A diferencia de la variante con recalentamiento intermedio que sólo se plantea para elevadas potencias instaladas, la regeneración siempre resulta interesante aun en las más pequeñas instalaciones.

El número de extracciones se optimiza en función de la potencia instalada. Habitualmente está limitado entre 4 y 9, existiendo un compromiso entre la complejidad del diseño, el coste de la inversión y la mejora del rendimiento. El beneficio obtenido al incrementar en una unidad el número de extracciones se va reduciendo conforme aumentan estas.

La práctica totalidad de las centrales termoeléctricas clásicas (ya sean de carbón, fuel o gas natural) emplean ciclos de Rankine con sobrecalentamiento, recalentamiento intermedio y regeneración del ciclo en configuraciones subcríticas (180 bar y 545° C) y doble -o incluso triple- recalentamiento intermedio en configuraciones supercríticas y ultrasupercríticas (385 bar 650° C).

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriormente mencionadas la eficiencia energética de un ciclo subcrítico de agua-vapor difícilmente supera el 40%, aun en los casos más favorables.

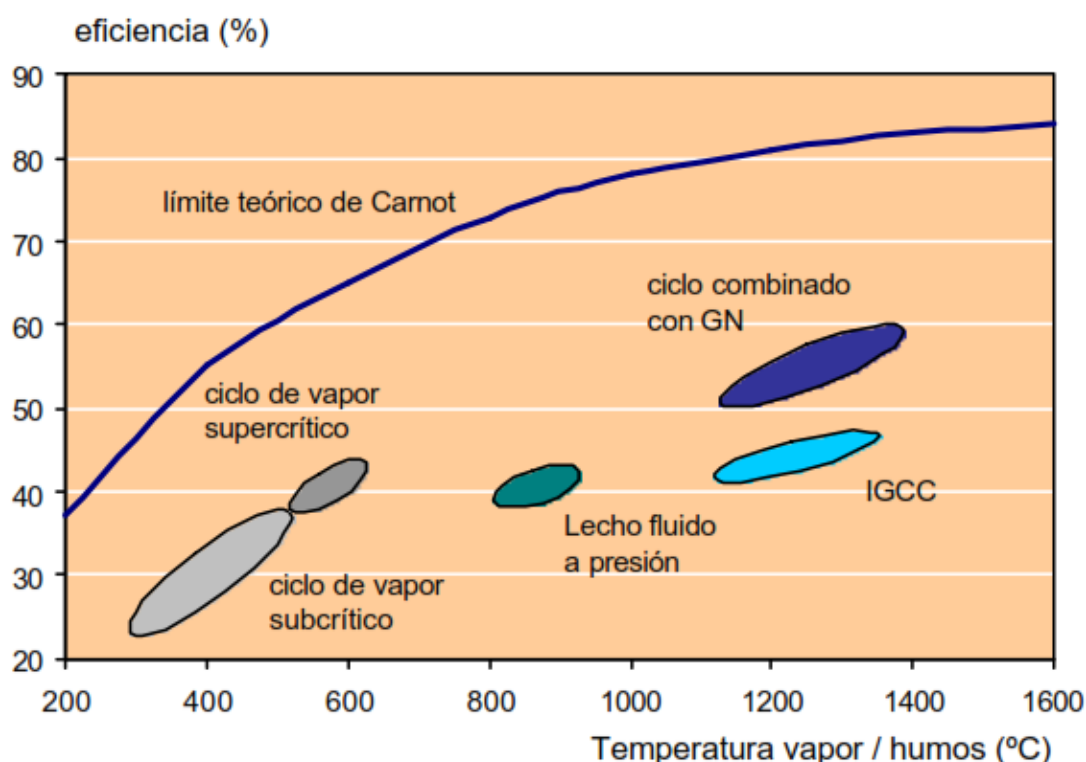


**Figura 4. Esquema termodinámico de un ciclo de Rankine regenerativo con SC y RC intermedio. <sup>[14]</sup>**

La última de las transformaciones energéticas se produce en el turbogenerador donde el contenido entálpico del vapor se transforma parcialmente en energía mecánica en el eje de la turbina. En este punto habrá que descontar las pérdidas mecánicas por fricción de las partes móviles contra las fijas y de arrastre del alternador, rígidamente acoplado a la turbina. Además, es necesario descontar las pérdidas electromecánicas en el alternador y en los transformadores principales y auxiliares, así como los consumos propios de la planta (tanto por accionamiento de motores eléctricos como por consumo doméstico de luz, aire acondicionado...)

Si bien las pérdidas electromecánicas en turbina, alternador y transformadores no son importantes (eficiencias superiores al 98%), los consumos auxiliares sí suponen cuantiosas pérdidas, entre un 4 y un 8% de la potencia, dependiendo del tipo de instalación de que se trate. La manipulación del carbón exige un gasto eléctrico elevado en la molienda, mientras una central de petróleo (fuel) implica un considerable gasto de vapor para el calentamiento del mismo.

En resumen, teniendo en cuenta los rendimientos de todos los procesos de transformación mencionados (caldera 87%, turbina 40%, alternador 98%) y descontados los consumos propios de la planta (6%) el aprovechamiento del contenido energético original del combustible, en térmicos de su PCI, puede cifrarse en un 33 a 36%. Por el contrario en centrales de carbón con parámetros de vapor supercríticos podrían alcanzarse un rendimiento neto en el rango 40-45%.



**Figura 5. Eficiencia comparada de distintos tipos de tecnologías para producción de electricidad<sup>[14]</sup>.**

La figura 6 resume el balance térmico o resultado de las transformaciones energéticas que tienen lugar en una central térmica convencional, a partir del poder calorífico del combustible (carbón, fueloil o gas) y hasta la evacuación de la energía eléctrica producida en la red.

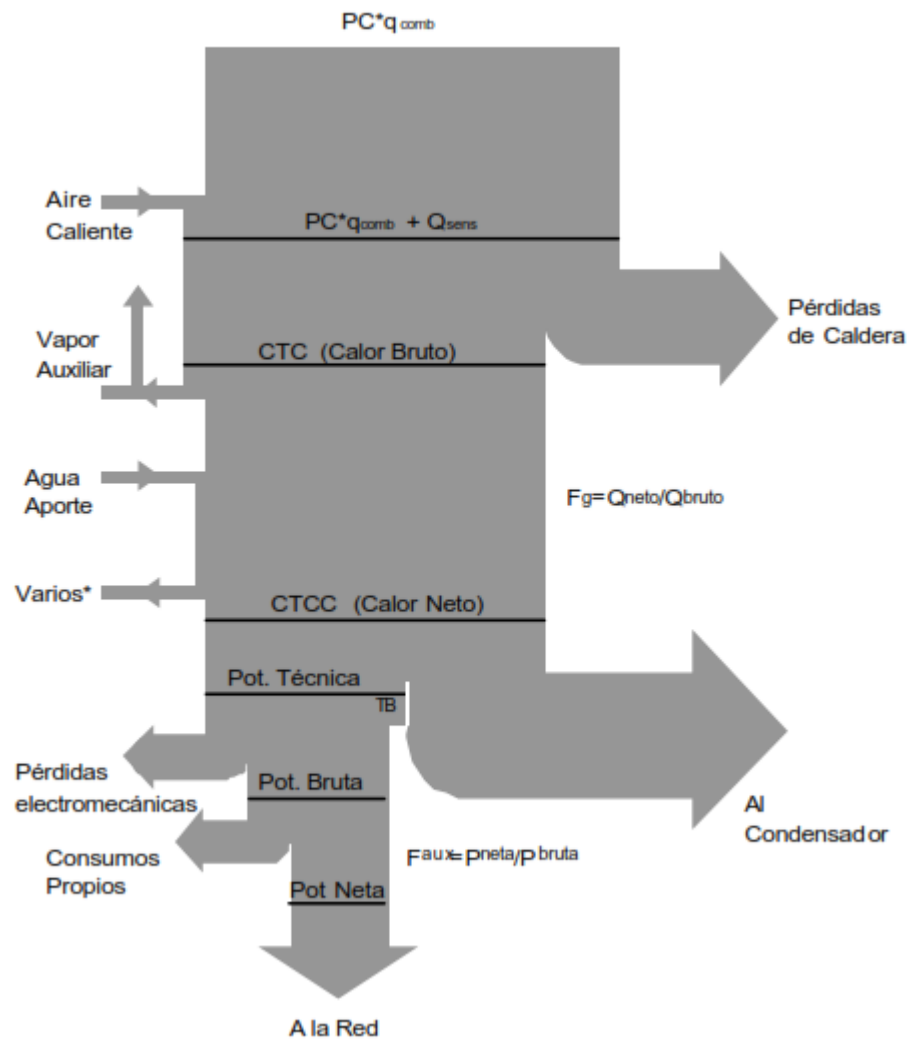
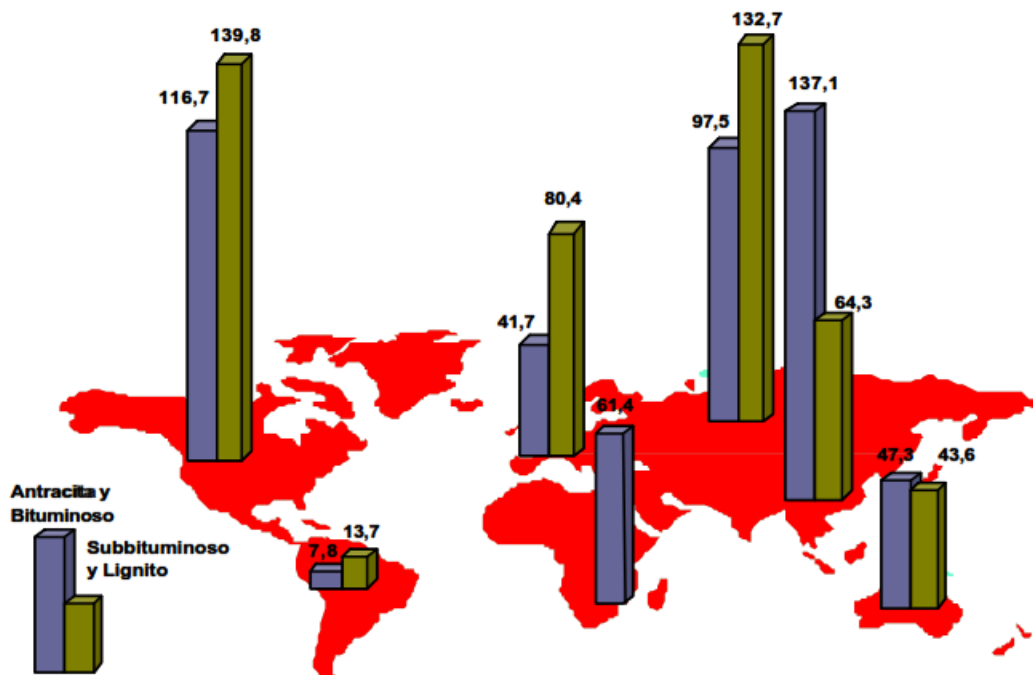


Figura 6. Balance de energía en una central termoeléctrica convencional <sup>[14]</sup>.

## 2.2 EL CICLO DEL CARBÓN

Como ya se ha mencionado el carbón es utilizado como materia prima en las centrales térmicas desde el comienzo de la producción masiva de electricidad y, en el futuro seguirá empleándose si bien con un papel menos preponderante, al menos en los países más desarrollados. El motivo principal ha sido y es, fundamentalmente, su abundancia y mejor distribución geográfica mundial.

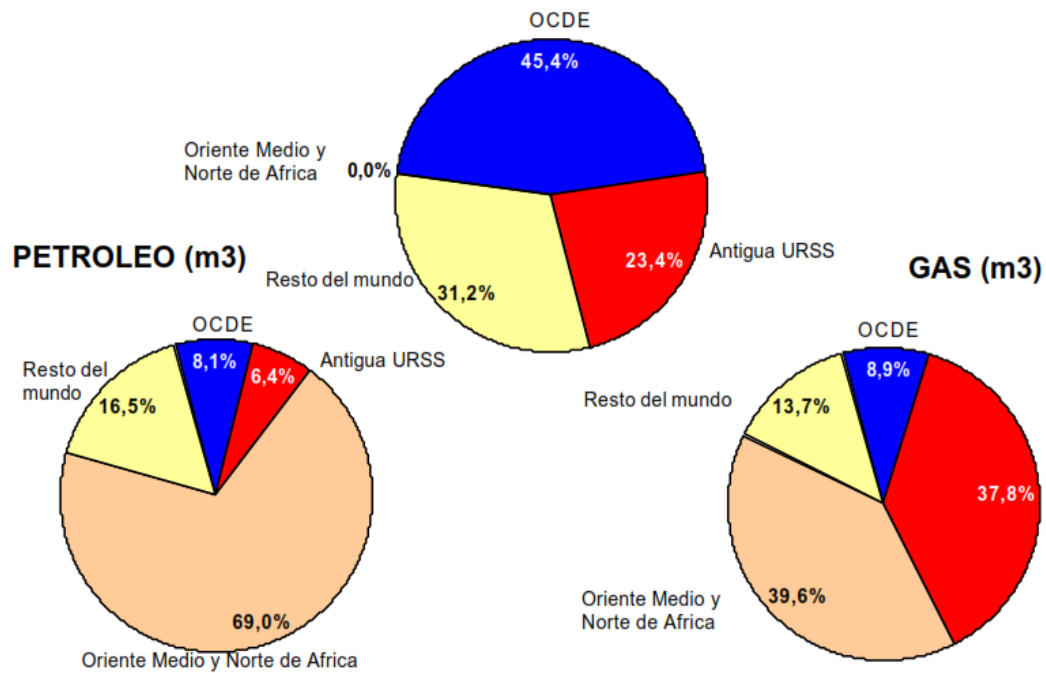
Las reservas mundiales de carbón (de cualquier tipo) se cifran en casi 1 billón de toneladas, de las cuales algo más de la mitad corresponde a hullas y antracitas y el resto a carbones subbituminosos y lignitos. La distribución de estas reservas por bloques geográficos puede verse en la figura 7.



**Figura 7. Distribución de Reservas de carbón por bloques geográficos**  
(Datos en miles de millones de Tm) <sup>[14]</sup>.

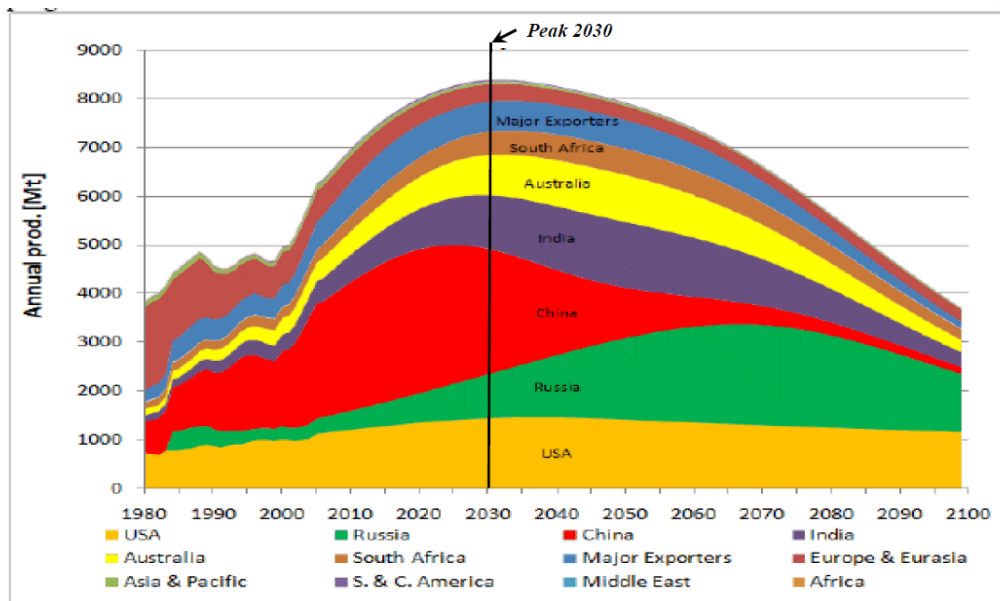
La evolución creciente de las reservas también es un argumento positivo para los defensores del empleo del carbón. En 1980 se estimaban las reservas en algo más de 600 mil millones de Tm, lo cual supone un incremento neto de las reservas en los últimos 20 años de casi 350 mil millones de Tm. A ello ha contribuido la mejora tecnológica tanto en equipamiento (maquinaria y materiales) como en utilización de técnicas de diseño, prospección, evaluación y ensayo, análisis informático por elementos finitos y en sistemas de automatización, control y monitorización.

Si comparamos por bloques económicos las reservas existentes para los tres combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) podemos observar el mejor reparto para el caso del carbón, lo cual justifica su tradicional empleo, sobre todo, como vehículo para impulsar el desarrollo en países no industrializados.



**Figura 8. Comparación de la distribución de reservas de combustibles fósiles<sup>[14]</sup>.**

La producción mundial de carbón en el año 2000 se cifró en algo más de 3500 millones de Tm de hard coal (500 Tm corresponden a carbón coquizable y el resto a carbón térmico) y casi 900 Tm de brown coal (lignitos negros y pardos). Su evolución a lo largo de los últimos años y su distribución geográfica pueden observarse en la figura 9.



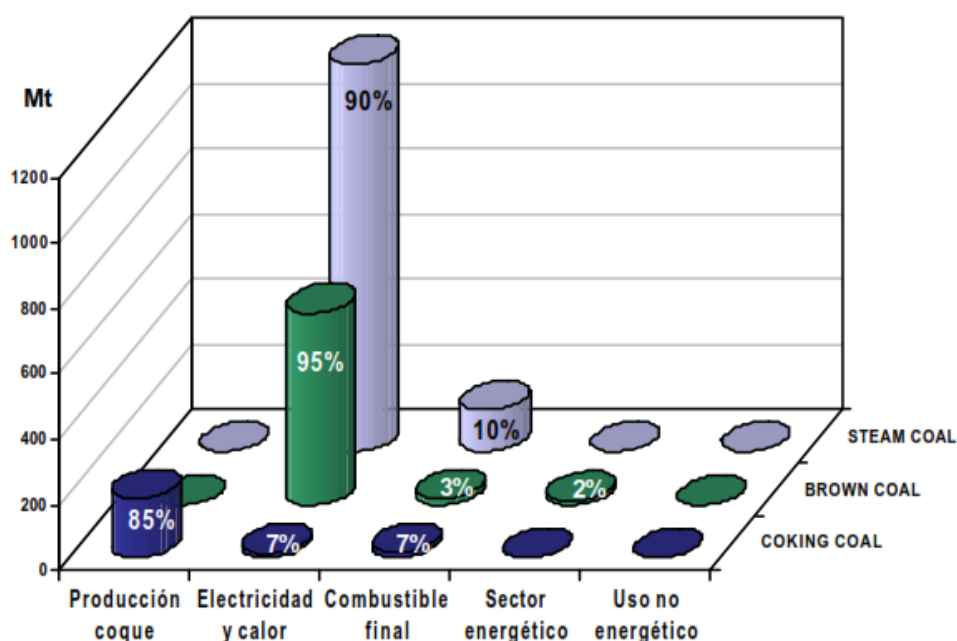
(from Hook, Zittel, Schindler, Aleklett, 2008).

**Figura 9. Evaluación de la producción mundial de carbón<sup>[14]</sup>.**

Con los datos sobre reservas y producciones del año 2000 pueden estimarse un ratio de disponibilidad de reservas de dichos combustibles de 41, 62 y 233 años para el petróleo, gas y carbón, respectivamente.

Como puede verse en la fig. 10, con respecto a la producción de carbón en la OCDE, este se utiliza mayoritariamente para la producción de electricidad y vapor, y un pequeño porcentaje como combustible final (transporte, construcción) o materias primas para otras industrias (química).





**Figura 10. Consumos de Carbón por sectores y tipos en los países de la OCDE (En millones de Tm) <sup>[14]</sup>.**

Las previsiones sobre la evolución demanda total de carbón para los próximos 20 años indican un crecimiento sostenido de en torno al 1,5-1,7% anual (International Energy Agency: World Energy Outlook 2000) a pesar del puntual descenso de los años 98 y 99. En este sentido cabe destacar que el desarrollo de un comercio internacional más activo jugará un papel decisivo en que estas previsiones se lleven a cabo.

Aproximadamente el 85% del comercio del carbón está destinado al mercado doméstico mientras sólo el 15% restante se destina al mercado exterior. De este el 90% se efectúa por vía marítima, lo que supone más de 380 millones de Tm de carbón térmico, frente a más de 2600 millones de termias consumidas en mercados interiores (año 2001). Esta proporción es muy escasa si la comparamos con el comercio internacional de petróleo que ocupa un 55% de la producción total.

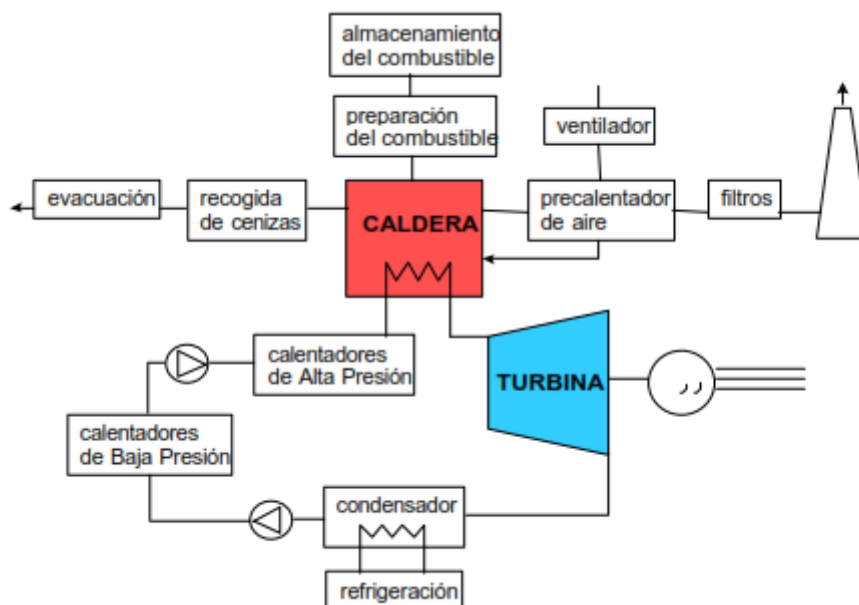
Geográficamente, el comercio internacional de carbón está agrupado en torno a dos grandes zonas: la Atlántica (42% de producción y 45% en consumo) y la del Pacífico (58 y 55%). En la primera, son grandes productores Sudáfrica, Sudamérica y Europa Oriental (Rusia y Polonia) mientras Europa Occidental y Norte

América son grandes consumidores. En la zona del Pacífico, los grandes productores (Australia, Indonesia, China) abastecen a los grandes consumidores (Japón, Corea y Taiwán).

### 2.3 FUNCIONAMIENTO DE UNA CENTRAL TÉRMICA DE CARBÓN.

Desde el punto de vista industrial una central térmica es una gran instalación, y desde el punto de vista termodinámico es una máquina térmica, cuyo objetivo es transformar la energía interna o química de un combustible en energía eléctrica.

El diagrama sistémico de una central térmica de combustible fósil puede quedar reducido a distintos subsistemas que se agrupan en torno a los dos elementos principales. La filosofía de los centros de producción lleva a establecer esta dualidad CALDERA-TURBINA, como medio de simplificar al máximo todo el conjunto.

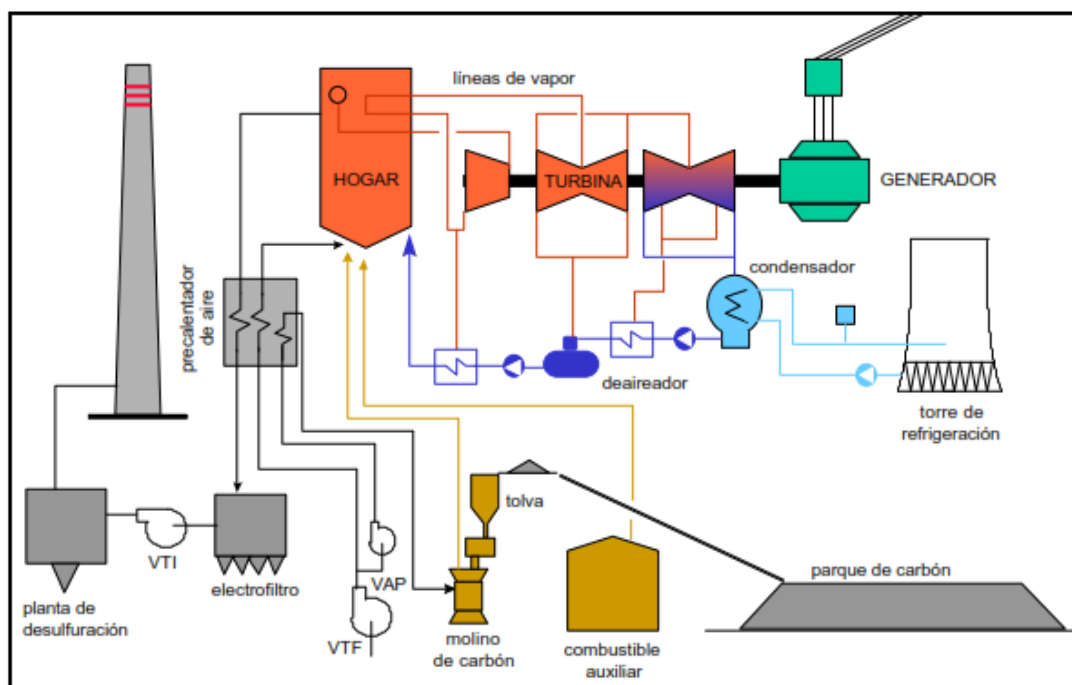


**Figura 11. Diagrama simplificado de una Central Termoeléctrica de Carbón<sup>[14]</sup>.**

Alrededor de la caldera se concentran los sistemas de alimentación de combustible a la caldera, la aportación de aire al hogar, la evacuación y tratamiento de los gases de escape y de las cenizas. Junto a la turbina se definen los subsistemas que constituyen el ciclo agua-vapor y los sistemas propios del

condensador. El alternador suele incluirse junto a la turbina (lo que da origen al término turbogenerador), y junto a él los sistemas eléctricos asociados. Junto a estos subsistemas existen los sistemas auxiliares de la unidad o del conjunto del grupo, como el sistema de agua de servicios, el de aire comprimido, el de tratamiento de aguas, drenajes y toma de muestras (laboratorio químico) o el sistema de vapor auxiliar, que abastecen a muy distintos puntos o sistemas de la planta.

Como máquina térmica, la central se alimenta de un foco caliente, a partir del proceso de combustión en la caldera; aprovecha una fracción del calor absorbido mediante un sistema agua-vapor para generar energía eléctrica; y cede el calor residual no aprovechable al foco frío (el sistema de refrigeración del condensador).



**Figura 12. Esquema Técnico General de una central térmica de Carbón<sup>[14]</sup>.**

El proceso de combustión en el hogar exige tanto un combustible como un comburente. El combustible sólido es almacenado en un parque de intemperie a la espera de ser empleado. Durante su almacenamiento no recibe tratamiento alguno. Desde el parque de carbón, este se dirige hacia los molinos donde es triturado, alcanzando el grado de pulverización óptimo.

Una corriente de aire caliente transporta el carbón pulverizado en suspensión

hasta el interior del hogar, donde penetra a través de los quemadores. Paralelo al empleo de combustible sólido (carbón), las centrales utilizan un combustible de apoyo o combustible auxiliar (generalmente fueloil y gasoil, también gas natural). Dicho combustible necesita de un tanque de almacenamiento y un sistema de preparación antes de alimentar a la caldera.

El aire necesario para la combustión (y un exceso añadido) es aportado a la caldera mediante los ventiladores de tiro forzado (en cabecera) y/o de tiro inducido (en cola). El aire de combustión penetra en la caldera por toda su periferia ya algo caliente, merced al intercambio calorífico que sufre con los gases calientes de escape. Los productos gaseosos de la combustión abandonan la caldera y son tratados con objeto de eliminar las partículas sólidas en suspensión (cenizas volantes) antes de ser expulsados al exterior a través de la chimenea.

La combustión incompleta del carbón (también de otros combustibles) también genera inquemados sólidos (escorias), residuos que fundidos y resolidificados son rescatados por la parte inferior de la caldera. Tanto las escorias como las cenizas son tratadas mínimamente y evacuadas finalmente a vertedero, rellenando el subsuelo de la parte a recuperar para conseguir el desimpacto habitual.

Con el calor desprendido en el proceso de combustión, se produce en la caldera la transformación del agua en vapor, y su sobrecalentamiento, hasta las condiciones necesarias de presión y temperatura. Dicho vapor es admitido en la turbina, donde se expande hasta la presión de condensación. El vapor ya condensado inicia de nuevo entonces su recorrido hasta la caldera, pasando por dos etapas de bombeo, una a baja presión y otra a alta presión. En ambas etapas se produce la regeneración o calentamiento del condensado por medio de vapor de extracciones de turbina. De esta manera, el agua tiene ya cierta temperatura antes de alimentar a la caldera.

La condensación del vapor expandido en la turbina se efectúa cediendo el calor latente de vaporización al foco frío, constituido habitualmente por un gran caudal de agua procedente de un río, mar, lago o de una torre de refrigeración.

La turbina está rígidamente acoplada al alternador, por lo que gira solidariamente con él. El campo magnético giratorio creado por el rotor induce una corriente eléctrica en el estator. La tensión de generación se amplifica en el

transformador principal antes de salir a las líneas de distribución. Los transformadores auxiliares abastecen a la central cubriendo sus consumos propios o internos. El transformador de arranque permite disponer de energía exterior cuando la central está parada.

Por debajo de los transformadores auxiliares (con tensiones de salida de varios kilovoltios de los que van colgados los equipos de mayor consumo) se ubican los centros de control de motores, alimentados ya a tensiones más bajas (380 V).

### **2.3.1 IMPACTO AMBIENTAL DE LA GENERACIÓN ELÉCTRICA.**

En lo que atañe a la industria eléctrica el impacto ambiental es nulo en cuanto a la utilización de la energía, puntual en la distribución de la misma y grave en la generación.

El impacto puede tener un alcance muy diverso: local, como el ensuciamiento debido al polvo o el "smog" fotoquímico, regional, como la lluvia ácida provocada por el  $\text{SO}_2$  global, a un nivel multinacional o mundial, como en el caso del efecto invernadero.

Los medios tecnológicos para paliar los dos primeros están hoy día disponibles, si bien los costes de su aplicación los hacen inviables en países en vías de desarrollo.

En cuanto al  $\text{CO}_2$ , el problema es diferente, tanto cualitativa como cuantitativamente (la cantidad de  $\text{CO}_2$  producida por Tm de carbón quemado puede ser de 2400 kg frente a unas decenas de kg en el caso del  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y partículas sólidas). A nivel político ya se ha propuesto una estrategia para estabilizar y reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Tecnológicamente la solución pasa por incrementar la eficiencia de los procesos de combustión.

### 2.3.2 LA COMBUSTIÓN COMO FUENTE DE CONTAMINACIÓN.

Del proceso de combustión de un combustible ideal (compuesto de C y H) se desprende únicamente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , junto con el nitrógeno del aire y el exceso de oxígeno. No obstante, el combustible real contiene una cierta fracción de material mineral y algunos elementos químicos (S, N, halógenos), que también se liberan formando parte de los gases de combustión bajo diversas especies.

La cuantía de las emisiones de tales productos depende de muchos factores: la calidad del combustible, la tecnología o las condiciones de la combustión y los medios de retención.

Exceptuando el caso particular del  $\text{CO}_2$ , el impacto ambiental de los productos de combustión de las centrales de carbón se asigna fundamentalmente a las emisiones de partículas sólidas, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, y en menor proporción a los inquemados sólidos (C), gaseosos (CO), derivados halogenados e hidrocarburos.

La emisión de partículas sólidas tiene su origen en la materia mineral de los carbones, que configura lo que denominamos "escorias y cenizas" (óxidos de hierro, calcio, magnesio, silicatos, carbonatos, sulfatos...). El tamaño medio de las cenizas volantes varía con ciertos factores como el grado de pulverización del carbón en los molinos. Como término medio puede suponerse un valor de 15 micrómetros. Según su composición química pueden dar origen a reacciones tóxicas o corrosivas, si bien su principal consecuencia es el ensuciamiento de los entornos del centro productor. Cuanto mayor es su tamaño menores son los problemas de salud ocasionados y mayores los de ensuciamiento ya que depositan más rápidamente por gravedad.

El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) procede de la oxidación de los compuestos de azufre inorgánico (sulfuros de hierro) y orgánicos presentes en mayor o menor proporción en los carbones y derivados del petróleo. Aproximadamente el 90% del contenido inicial del combustible escapa entre los gases de combustión en forma de  $\text{SO}_2$  (y en mucha menor medida, aproximadamente un 2%, como  $\text{SO}_3$ ), mientras el resto queda adherido a las escorias. El  $\text{SO}_3$  (también obtenido a partir de la oxidación del  $\text{SO}_2$ ) tiene una mayor importancia desde el punto de vista de la corrosión que del aspecto medioambiental. Al combinarse los óxidos de azufre con el

vapor de agua de las nubes se producen precipitaciones de sulfúrico en forma de "lluvia ácida", que tiene una grave repercusión sobre el entorno natural.

A diferencia de los anteriores, los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , genéricamente  $\text{NO}_x$ ) formados en el proceso de combustión dependen tanto del contenido en compuestos nitrogenados del carbón como de las condiciones de la combustión. En general, su presencia se acentúa a altas temperaturas y con gran exceso de oxígeno. Participan en el fenómeno conocido como "smog fotoquímico".

En lo que se refiere a los óxidos de carbono ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), estos son producto de la combustión de cualquier tipo de material orgánico. El  $\text{CO}$  interfiere en el proceso respiratorio de los animales, mientras el  $\text{CO}_2$  contribuye como principal exponente al "efecto invernadero".

Tradicionalmente el  $\text{CO}_2$  liberado en la combustión de material fósil no ha sido tratado como un contaminante más, probablemente por su acción directa inocua sobre animales y plantas. No obstante, el incremento del efecto invernadero y su influencia sobre el cambio climático ha obligado a los gobiernos a regular, limitar y reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Se trata además de un problema que traspasa los límites nacionales y se convierte en un problema a nivel mundial.

El fundamento del efecto invernadero es bien conocido: la atmósfera despejada es transparente a la radiación solar de onda corta, pero la radiación de onda larga emitida desde la superficie caliente de la tierra es parcialmente retenida por ciertos gases presentes en la atmósfera. Su similitud con la acción del cristal de un invernadero le confiere el nombre. Los gases de efecto invernadero son fundamentalmente el vapor de agua y el  $\text{CO}_2$ , y en menor medida,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{CFC}$ . Es necesario destacar que este es un fenómeno natural, y que de no existir, la Tierra no disfrutaría de una temperatura media global de  $15^\circ\text{C}$ , sino de algunos grados bajo cero.

## **CAPÍTULO 3**

---

---

### **MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA**

---



### 3. MATERIALES PARA ALTA TEMPERATURA EN TURBINAS DE VAPOR.

Los materiales que se utilizan por poseer unas propiedades específicas que les hacen operar a temperaturas por encima de los 500°C se les define como “materiales para alta temperatura” <sup>[15]</sup>. Estas propiedades abarcan desde las mecánicas hasta las de resistencia a la corrosión.

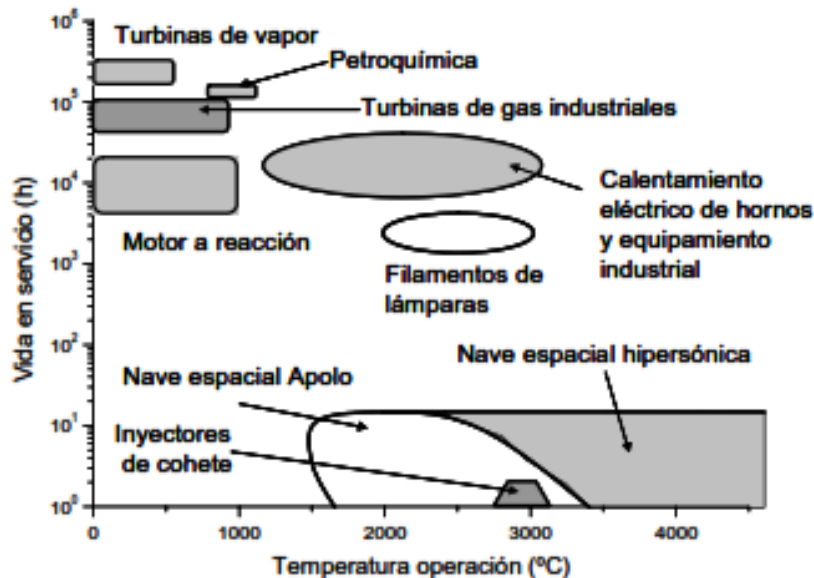
El uso de estos materiales es de gran importancia en muchos sectores industriales, como por ejemplo el procesado de materiales, químico, energético, transporte y aeroespacial, ya que en la mayoría de los casos un aumento de la temperatura de operación implica una mayor eficiencia en los procesos.

En el estudio y diseño de un material para alta temperatura, igual de importante es la temperatura máxima de operación, como el tiempo al que esté sometido a esas condiciones, así por ejemplo, las toberas de un cohete espacial sufren temperaturas de 3000°C durante unos minutos, mientras que, componentes de plantas de generación de energía están sometidos a temperaturas de alrededor de 600°C durante 100.000 horas. En la figura 13 se expone un diagrama de temperatura de operación-vida en servicio para materiales en varias aplicaciones industriales.

En general, el trabajar a temperatura más elevada implica una mayor eficiencia en el proceso, confiriendo así una rentabilidad mayor. Pero puede repercutir negativamente sobre el comportamiento del material, pudiéndose producir, por ejemplo, más problemas de corrosión, un mayor deterioro mecánico por procesos de fatiga o incluso fracturas.

La tendencia de muchos procesos industriales y aplicaciones es la de aumentar la temperatura en servicio con el fin de obtener mayores rendimientos. Así, en las plantas de producción energética, la tendencia actual pasa por aumentar la temperatura y presión del vapor en las turbinas de vapor (se consigue aumentar el rendimiento del proceso en un 15% aumentando la temperatura 110°C y la presión 10 MPa <sup>[16]</sup>), pero sin disminuir la vida en servicio de los componentes de la planta, siendo así imprescindible el uso de materiales de altas prestaciones en áreas determinadas <sup>[17]</sup>.

Por otro lado, las diferentes aplicaciones que requieren materiales para alta temperatura deberán exigir a los materiales el mantenimiento de unas determinadas propiedades tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión a esas temperaturas de trabajo.



**Figura 13. Diagrama temperatura-vida en servicio de materiales en diferentes aplicaciones.**

Dentro de los materiales para alta temperatura se encuentran los metálicos, los cerámicos y los materiales compuestos. A continuación se exponen los materiales para alta temperatura más representativos de cada uno de los tipos anteriores y en la tabla 1 se muestran, dentro de los principales, algunos ejemplos con el rango de temperatura de operación que normalmente soportan.

- **Aceros.** Los aceros utilizados en aplicaciones a alta temperatura han sido desarrollados para solucionar problemas mecánicos y de corrosión. Los aceros ferrítico-martensíticos con un 9-12 % en cromo cumplen bien el primer requerimiento mecánico <sup>[18,19,]</sup>, aunque sufren cierto deterioro por oxidación. Sin embargo, para el caso de los aceros austeníticos, el requerimiento fundamental es la resistencia a la corrosión <sup>[20-22]</sup>.

- **Fundiciones.** Son usadas como materiales de alta temperatura en numerosos componentes estructurales de hornos, contenedores, maquinaria pesada, junto con otros materiales específicos. Las principales ventajas que presentan son el bajo coste, fácil conformado y buena resistencia a la erosión <sup>[23, 24]</sup>.

- **Aleaciones base níquel.** La característica fundamental de este tipo de materiales es su alta resistencia a la corrosión a elevada temperatura, y actualmente, se están desarrollando nuevas aleaciones para aumentar la resistencia mecánica y la capacidad de operar a mayores temperaturas <sup>[25, 26]</sup>.
- **Aleaciones base cobalto.** El uso más específico es en componentes estructurales como turbinas de gas o conductos de motores de la industria aeronáutica comercial y militar, combinando su resistencia mecánica a temperaturas elevadas y la buena resistencia a fenómenos de corrosión en caliente “hot corrosion”, durante la vida en servicio <sup>[27]</sup>.
- **Metales refractarios.** En este tipo de materiales se engloban metales como el molibdeno, Volframio, Tantalio o Niobio, que son utilizados a temperatura muy alta, debido a su elevado punto de fusión y alta densidad <sup>[28]</sup>.
- **Aleaciones base titanio.** Son materiales interesantes desde el punto de vista estructural ya que su relación resistencia mecánica/peso es elevada y tienen buena resistencia a la corrosión, siendo su principal campo de aplicación la industria aeronáutica <sup>[29-31]</sup>.
- **Materiales intermetálicos.** La principal ventaja que presentan estos tipos de materiales radica en la resistencia a la corrosión, teniendo el inconveniente de la fragilidad, para ser aplicados como materiales estructurales. Dentro de este grupo de materiales, destacan los aluminuros de titanio <sup>[32]</sup>, de níquel <sup>[33]</sup> y de hierro <sup>[34]</sup>.
- **Cerámica refractaria.** Su principal aplicación se centra en el revestimiento de hornos y contenedores de metales fundidos, donde la integridad estructural y resistencia a la corrosión es crucial.
- **Cerámica ingenieril.** Su mayor aplicación en ingeniería se centra, por un lado, en la resistencia estructural a temperaturas muy elevadas y por otro, en la gran resistencia al choque térmico. Las más importantes son la alúmina, la circonia y el carburo y nitruro de silicio <sup>[35]</sup>.
- **Materiales compuestos.** El desarrollo de los materiales compuestos para aplicaciones a elevadas temperaturas implica la búsqueda o la mejora de alguna propiedad que no aporte un material por sí solo. Este tipo de materiales,

históricamente, han sido utilizados ampliamente en las industrias aeronáutica y aeroespacial, siendo los más importantes los materiales compuestos de matriz metálica como aluminio, cobre, níquel y titanio reforzados con cerámicos, como los materiales compuestos carbono y carbono/carbono (grafito, fibra...), de matriz cerámica o de matriz intermetálica, que se pueden utilizar en aplicaciones a elevadas temperaturas.

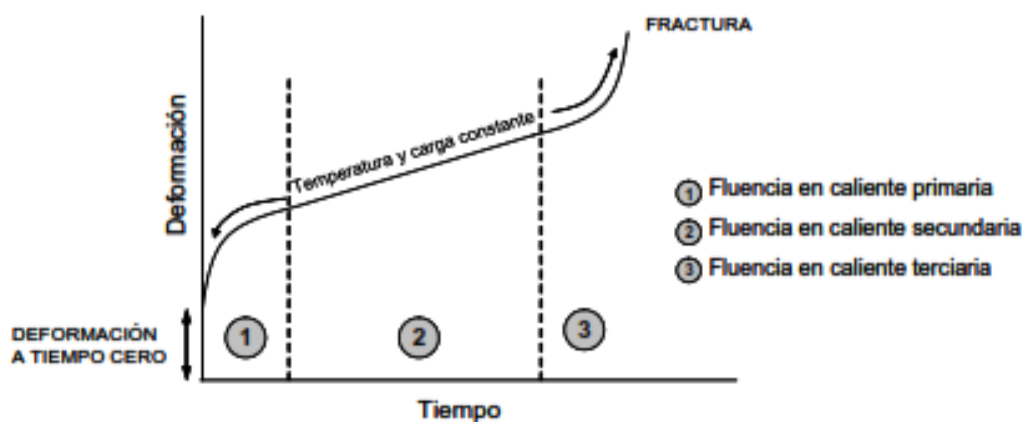
<i>Material</i>	<i>Temperatura de operación (°C)</i>
<b>Metálicos</b>	
• Superalación base níquel	250-1000
• Aleación base titanio	300-650
• Aleación base aluminio	200-300
• Metales refractarios	650-1850
<b>Cerámicos</b>	
• Carburo de silicio	1100-1500
<b>Compuestos</b>	
• Ti MMC ( refuerzo de SiC )	100-500
• Nicalon/SiC	1000-1550
• Carbono/carbono	950-2250

**Tabla 1. Temperaturas de operación de diferentes Materiales considerados para alta temperatura.**

### **3.1 ACEROS FERRÍTICOS MARTENSÍTICOS CON ALTOS CONTENIDOS DE Cr (9-12%) EMPLEADOS EN LAS PLANTAS DE GENERACION DE ENERGÍA POR VAPOR DE AGUA.**

Como ya he comentado, el aumento de la eficiencia de las plantas de generación de energía por vapor de agua pasa inexorablemente por el aumento de la presión y temperatura del vapor de agua generado en la caldera y usado en la turbina. Este aumento de la presión y temperatura va altamente ligado a los materiales de construcción de la planta. Materiales clave para lograr estos objetivos son los aceros ferríticos martensíticos con altos contenidos en Cr usados tanto para secciones de la caldera como para algunas partes de las turbinas <sup>[157,158]</sup>. Estos aceros además de las condiciones de bajo coste y fácil fabricación, tienen las propiedades de buena combinación de resistencia a la fluencia sumada a una moderada resistencia a la oxidación.

El fenómeno de la resistencia a la fluencia ocurre normalmente en metales cuya puesta en servicio implica como mínimo el soportar temperaturas aproximadamente entre 0,3-0,4 su temperatura de fusión, y se puede definir como una deformación del material a carga constante. Generalmente se la denomina con el anglicismo “creep”. El comportamiento de un material durante el fenómeno de fluencia en caliente es descrito mediante las curvas típicas deformación/tiempo, en las que se distinguen tres zonas diferenciadas, la fluencia en caliente primaria o transitoria, la secundaria o estacionaria y la terciaria. En la figura 14 se expone una curva deformación/tiempo típica en un proceso de fluencia en caliente.



**Figura 14. Curva típica deformación-tiempo del fenómeno de fluencia en caliente, “creep”.**

Los estados de deformación están asociados a la manera en que la fluencia en caliente evoluciona a lo largo del tiempo, si lo hace de manera descendente (fluencia primaria), constante (fluencia secundaria) o ascendente (fluencia terciaria), pero no implica mecanismos de fluencia diferentes <sup>[52]</sup>.

Han sido los avances metalúrgicos los que han posibilitado la aparición de nuevos aceros con 9-12 % de Cr. Uno de ellos y quizás el que más ha ayudado a la evolución de los mismos, es el llamado P91, un acero desarrollado en los años 70 en los Estados Unidos. Desde 1982/83 este acero aparece en ASME Section II y actualmente en Section I y VIII. No obstante, no existe estándar europeo equivalente, excepto en Francia. En cualquier caso es un material conocido y probado y cuyo uso es cada vez mayor en las centrales térmicas. Ya entre los años 88 a 92 fue empleado en la construcción de las paredes de agua, junto al

X10CrMo9 10, X20 y el HCM12 en el marco del proyecto europeo COST en busca de un material apropiado para las paredes del hogar sin que necesitase tratamiento térmico posterior a la soldadura.

El HCM12 es la denominación de un acero al Cr (12%) desarrollado por Sumitomo Metal Industries y Mitsubishi Heavy Industries (Certificación TUV provisional entre 500 y 650° C). Entre 1983 y 1990 ha sido probado en la zona de sobrecalentadores en algunas unidades de producción japonesas. Tiene una alta “creep strength” y conserva sus propiedades sin afección tras ser soldado. Su alto contenido en ferrita puede suponer un incremento de la rugosidad en los mayores espesores, si bien tras 5 años de operación no se describen incrementos detectables de pérdidas por fricción.

El P91, tiene mejores propiedades de resistencia mecánica que el empleado habitualmente X20CrMoV121, y cuyo empleo a alta temperatura (580°C) y sección delgada (paredes del hogar, sobrecalentadores, líneas de vapor y turbinas) ocasionaba importantes problemas operativos.

El X20 se ha venido empleando desde los años 60, por tanto, con una experiencia operativa de más de 30 años. El P91 tiene tan sólo 10 años y ya le ha llegado su edad de jubilación ante la aparición de su sustituto, el P92, con aptitudes mejoradas. No obstante, la mejora de las prestaciones de los ciclos de vapor en lo referente a temperatura de sobrecalentamiento pasa inexorablemente por la sustitución de los aceros por superaleaciones basadas en el Cr.

El desarrollo de los aceros con altos contenidos de Cr (9-12%) se inició a comienzos del siglo XX con la producción de aceros con 12% en Cr y 2-5% en Mo para la fabricación de álabes de turbinas de vapor fabricados por la Krupp Mannesmann en Alemania. Sin embargo, en 1912 en la Brearkey en el Reino Unido, mientras estaban desarrollando aceros para altas temperaturas, descubrieron por accidente, que los aceros martensíticos con contenidos en Cr del 13% y 0,2% de C presentaban un excelente comportamiento frente a la oxidación debido a que no se observaba en ellos la formación de herrumbre <sup>[36]</sup>.

El desarrollo posterior de este tipo de aceros con contenidos de Cr entre 9-12%, con bajos contenidos de C (0,1%), ha continuado con la incorporación de otros elementos de aleación, con el propósito de mejorar su resistencia mecánica a

altas temperaturas. La incorporación de elementos de aleación tales como Mo, W, V, Nb y N entre otros elementos, les proporcionan a este tipo de aceros un aumento de su resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas<sup>[37-39]</sup>. Por tal motivo, estos aceros han sido usados con éxito en diferentes aplicaciones industriales tales como la industria petroquímica, en plantas químicas, en turbinas de gas, en plantas de generación de electricidad y en componentes de reactores de fusión nuclear entre otros. Sin embargo, su principal aplicación ha sido para la fabricación de algunos componentes usados en la construcción de turbinas de gas, calderas, turbinas de vapor, plantas de generación de energía y en la construcción de rotores para las turbinas de vapor<sup>[36,235]</sup>. Estos aceros son tratados térmicamente con el propósito de obtener la estructura martensítica. Dicho tratamiento térmico consiste en un calentamiento para austenizar el material, seguido de un enfriamiento por temple, para producir la transformación martensítica y posteriormente un tratamiento de revenido para favorecer la transformación de la martensita a martensita revenida y adicionalmente, permitir la precipitación de carburos de forma homogénea dentro de la martensita<sup>[40]</sup>. De esta forma, se obtiene un material con una combinación de propiedades muy adecuadas a las aplicaciones donde se requiere una buena resistencia a altas temperaturas, gran tenacidad, y elevada resistencia a la fluencia en caliente<sup>[41,231]</sup>.

Este tipo de aceros ha ido evolucionando en las últimas décadas con el propósito de reducir costes y de mejorar su resistencia a la fluencia en caliente, así como la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas y de esta forma permitir incrementar la temperatura de operación de las centrales de generación de energía a temperaturas superiores a los 600°C. La figura 15 presenta esta evolución. En ella se muestra, tanto la evolución química de la aleación como la mejora de las propiedades mecánicas y máxima temperatura de operación. Se muestran también los ejemplos más representativos de cada generación de aceros ferrítico-martensíticos.

AÑOS	EVOLUCIÓN	> 10 <sup>5</sup> h RESISTENCIA A LA FRACTURA EN FLUENCIA 600°C (Mpa)	ACEROS	MAX. TEMPERATURA DE USO (°C)
<b>1940-60</b>		40	T9	538
<b>1960-70</b>	Adición de Mo,Nb,V	60	EM12, HT9, HT91,X20	565
<b>1970-85</b>	Optimización de C,Nb,V Introducción de N	95	T91, HCM12	593
<b>1985-95</b>	-Substitución Parcial de Mo por W -Adición de Cu,B	115	NF616, E911, HCM12A,P92	620
<b>1995-2000</b>	- Incremento de W - Adición de Co	<95	NF12, SAVE12, VM12	610
<b>2000-act.</b>	- NIMS aceros: Supresión del N y adición del B - Z_aceros: bajo C y adición de Ta	>120	NIMS Ac. 9-3-3 y Z aceros	650

**Figura 15. Evolución de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr-Mo a partir de la década de 1940 [167-168].**



En la tabla 2, podemos ver las diferentes composiciones de los aceros de 9-12%Cr desarrollados.

Designation	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Co	Ni	V	Nb	N	B
T9	0.12	0.60	0.45	9.0	1.0							
X20	0.20	0.35	0.50	12.0	1.0				0.25			
12Cr1MoV (HT91)	0.20	0.40	0.50	12.0	1.0			0.70	0.25			
HCM12	0.10	0.3	0.55	12.0	1.0	1.0			0.25	0.05	0.03	
T91	0.10	0.35	0.45	8.75	1.00	/		0.20	0.21	0.08	0.050	
T911	0.10	0.35	0.45	9.0	1.0	1.0		0.20	0.20	0.08	0.050	0.003
T92 (NF616)	0.10	0.40	0.50	9.0	0.45	1.8		0.15	0.20	0.06	0.045	0.003
P122 (HCM12A)	0.10	0.50	0.50	11.0	0.40	2.0	1.0Cu	<0.40	0.22	0.06	0.06	0.003
TB12	0.10	0.06	0.50	12.0	0.50	1.8		0.1	0.20	0.05	0.06	0.004
TB12M	0.13	0.25	0.50	11.0	0.50	1.8		1.0	0.20	0.06	0.06	
VM12	0.12	0.50	0.35	11.5	0.30	1.5	1.6	0.30	0.25	0.05	0.065	0.005
NF12	0.10	0.35	0.50	10.2	0.15	2.5	2.0	<0.10	0.22	0.07	0.02	0.005
SAVE12	0.10	0.30	0.20	11.0		3.0	3.0	<0.10	0.20	0.07	0.04	0.07Ta 0.04Nd
MARBN 9-3-3	0.08			9.0		3.0	3.0		0.20	0.05	0.008	0.014

**Tabla 2. Composiciones comerciales del desarrollo de los aceros martensíticos de 12%Cr<sup>[167-168]</sup>.**

El desarrollo de estos nuevos aceros 9-12% Cr, ha consistido principalmente en la adición de elementos que permitan mejorar su resistencia y su comportamiento frente a la fluencia en caliente. Se han realizado numerosos estudios desde 1960 sobre el efecto que tienen los elementos de aleación en la resistencia a la fluencia en caliente en los aceros de 9-12% Cr. Los elementos de aleación adicionados en los aceros de 9-12% Cr, se pueden agrupar en función del efecto que producen en las propiedades<sup>[138,139,150]</sup>, en 5 categorías:

- El cromo es un elemento de aleación básico para los materiales que van a ser expuestos a altas temperaturas, ya que altos contenidos de Cr mejoran la resistencia a la corrosión y a la oxidación.
- El Mo, W y Re son elementos que aumentan la resistencia mecánica. El Mo y el W son elementos de aleación de los aceros resistentes al calor, porque dichos elementos mejoran la resistencia a la fluencia en caliente. Sin embargo, las cantidades de cada elemento ha de cuidarse para no superar cierto límite ya que en cantidades adecuadas se favorece la precipitación de ferrita delta

cuya presencia provoca la fragilización del acero.

- El V, Nb, Ti, y Ta son elementos que tienen una gran afinidad química para combinarse con el C y/o N produciendo carburos, nitruros y/o carbonitruros, los cuales precipitan dentro de la matriz ferrítica produciendo un marcado efecto de endurecimiento por precipitación.
- Como el C y el Nitrógeno favorecen la formación de la austenita, se añaden al acero para inhibir la formación de la ferrita delta que produce fragilización. Además, su contenido está relacionado con la precipitación de carburos y nitruros de cromo. Si la adición de C en el acero excede el 0,1 %, se produce en este una disminución de la resistencia a la fluencia en caliente. El N se considera un elemento esencial en este tipo de aceros, ya que, al adicionar este elemento, se aumenta la resistencia a la fluencia en caliente en este tipo de aceros con 9% Cr.
- El Si y Mn presentan un comportamiento contradictorio cuando son usados como elementos de aleación en estos aceros. Ambos, permiten aumentar la resistencia a la fluencia en caliente de estos aceros, sin embargo, el efecto producido por estos elementos es diferente. El silicio favorece la formación de la ferrita y disminuye la tenacidad, mientras que el manganeso favorece la formación de la austenita y mejora la tenacidad.
- El Ni, Cu y Co son elementos de aleación que favorecen la formación de la austenita. Estos elementos son adicionados en los aceros con 9% Cr, con el propósito de inhibir la formación de ferrita delta (por la disminución del cromo equivalente) <sup>[37]</sup>. En el caso del níquel y el cobalto se considera que aumentan la tenacidad de los aceros ferríticos martensíticos, mientras que el cobre aunque también estabiliza la austenita tiene más baja solubilidad en la ferrita delta.
- Actualmente ha aparecido el material NF616, que es un acero japonés desarrollado por Nipón Steel Corporation y la Universidad de Tokio. Contiene un 9% de Cr. También tiene un alto contenido en

Tungsteno. Si bien no hay suficiente documentación contrastada (por duración de los ensayos) la tensión de rotura a 600° C a las 100000 h podría ser superior en un 10% a la del P91. Está en proceso de cualificación para ser incluido en ASME.

### 3.2 USO DE LOS ACEROS FERRÍTICOS-MARTENSÍTICOS EN LAS PLANTAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA POR VAPOR DE AGUA.

Existen numerosas potenciales aplicaciones del uso de los aceros 9-12%Cr, pero la más usada, tiene que ver con las plantas de generación de energía por vapor de agua, tanto para su uso en la parte de caldera como en la parte de turbina. Dentro de las posibilidades para el uso de estos aceros en la plantas de generación de energía podemos destacar su uso en; intercambiadores de calor, supercalentadores y recalentadores, tuberías de vapor, válvulas, rotores, carcasas, y álabes.



**Figura 16. Diferentes aplicaciones para el uso de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr en las plantas de generación de energía por vapor de agua.**

### 3.2.1 COMPONENTES DE LA CALDERA

Muchos diferentes aceros, incluyendo 0.5Cr-MoV, 1.0Cr-0,5Mo (T11), 2.25Cr-1Mo (22 P/T) y 9-12Cr, se han utilizado en todo el mundo para tuberías de las calderas y tuberías de conducción del vapor en plantas térmicas. Los aceros de alto contenido en cromo tienen superior resistencia a la oxidación comparada con los aceros de baja aleación, por tanto, los aceros de 12Cr tienen mejor comportamiento frente a la oxidación que los de 9Cr y mejoras frente a la resistencia de estos les hace candidatos para su uso en partes donde la temperatura es muy elevada y por tanto el grado de oxidación también, como el caso de los supercalentadores e incluso en algunos casos en los recalentadores <sup>[41]</sup>. En zonas donde los tubos de conducción de vapor de agua no excede a la

temperatura del propio vapor, se pueden usar aceros de contenido 9Cr, sin embargo, un acero de alta resistencia a la fractura por fluencia, es más apropiado para su uso en los tubos de conducción de vapor de pared más gruesa (del orden de los 230mm) y en secciones más delgadas minimizando la tensión térmica y la carga por fatiga.

El acero X20CrMoV 12 1 (HT91) ha sido altamente utilizado <sup>[42]</sup> para los tubos de los supercalentadores, los tubos de vapor y las colectores de sección gruesa de caldera usando presiones de vapor de hasta 25 MPa y temperaturas de 540 y 560 ° C en plantas de generación de energía Europeas;

Hay también una amplia experiencia en el uso de aceros dúplex (martensita templada más  $\zeta$ -ferrita) 9Cr-2Mo (HCM 9M) <sup>[43,44]</sup> para aplicaciones similares a temperaturas de hasta unos 593 ° C en Japón y el acero 9Cr-2MoVNb (EM12) para supercalentadores de temperatura hasta 600° C en Francia <sup>[45]</sup>.

El acero modificado 9Cr1MO (T/P/F 91) <sup>[46,47]</sup>, en el cual el contenido V y Nb ha sido optimizado, está siendo cada vez más utilizado a lo largo del mundo en los supercalentadores, colectores y tuberías bajo condiciones de vapor convencionales e incluso también para las avanzadas plantas con temperaturas de entrada de vapor hasta 593° C. Este acero puede ser fácilmente fabricado y soldado con lo que sumado a la favorable combinación de propiedades que posee, le hace ser un gran adversario frente a los demás aceros. El acero T/P91 ha sido la base para el ulterior desarrollo en Japón de avances del mismo, tales como el 9Cr-MoVNbW (NF616;

TB9; P92) <sup>[48,49]</sup>, 12Cr-MoVNbW (HCM 12) <sup>[50,51]</sup> y los aceros MoVNbWCu-12Cr (HCM 12A) <sup>[52-54]</sup> usados para aplicaciones ultra-súper-críticas (USC) en paredes de gran diámetro y gran grosor [NF616 (T92) y HCM 12A (T122)] <sup>[55]</sup> y en tuberías de los supercalentadores y recalentadores de vapor (HCM 12), mientras que el acero 9Cr-MoVNbWN (E911) <sup>[56,57]</sup> primeramente evaluado en el rotor, está en una etapa avanzada de desarrollo como tubo en Europa. La predicción de resistencia a la fluencia de  $10^5$  h/600° C es todavía ligeramente inferior (105 MPa <sup>[39]</sup> y 108 MPa <sup>[58]</sup>) que a la del acero NF616 (P92) de (112 a 130 MPa <sup>[39,48,58,59]</sup>) pero superior a la del acero modificado 9Cr-1Mo (P91) con (94 <sup>[58]</sup> y 87 MPa <sup>[60]</sup>).

Dos nuevos aceros tipo 12Cr-MoVNbWCo para caldera como son el (NF12 <sup>[38,61,62]</sup> y el SAVE12 <sup>[38, 63]</sup>) con  $10^5$  h/600° C de resistencia a la fractura por fluencia ( ~ 180Mpa) ha ensayado en laboratorio en Japón. El acero SAVE12 tiene pequeñas aportaciones de aleantes como el Ta y el Nd, los cuales pueden mejorar la resistencia a la rotura en fluencia en el rango de 600 a 650°C<sup>[63]</sup>.

Otros desarrollos pasan por eliminar la soldadura en la producción de las complejas formas de los diferentes componentes de las calderas, fabricando la cabecera y boquilla como una unidad, por prensado isostático en caliente (Hipping) mediante polvos de acero E911 <sup>[57]</sup>.

### 3.2.2 COMPONENTES DE LA TURBINA

Las designaciones y las composiciones de los aceros utilizados para componentes de la turbina de vapor junto con los nuevos aceros martensíticos de alto contenido en Cr desarrollados para estas aplicaciones se incluyen en:.

#### ROTORES:

1.0Cr-MoV, 3.5Ni-CrMo(V) y aceros convencionales 12Cr se han utilizado para las piezas forjadas del rotor de turbina en plantas subcríticas por su adecuada resistencia a la rotura por fluencia, su resistencia a la termo-fatiga, su templabilidad y su tenacidad para operar con temperaturas de entrada de vapor desde 540 hasta 565°C.

Los aceros 12Cr que contienen tungsteno, tales como AISI 422, GE, y el GE modificado, poseen mejores propiedades que los aceros 1.0Cr-MoV, los cuales fueron desarrollados para su uso en rotores de turbinas en los Estados Unidos en la

década de 1950 y 1960. El acero GE ha sido satisfactoriamente usado en plantas supercríticas con una temperatura de vapor de 565°C durante más de 25 años <sup>[64]</sup>.

Sin embargo las propiedades de resistencia a la rotura en fluencia de estos aceros es insuficiente para su operación en plantas ultra-supercríticas operando desde 595 a 650°C. Así mismo los aceros de 12Cr desarrollados a finales de la

década de los 40 y principios de la 50 para su uso en las turbinas de gas, no fueron considerados para su uso en las calderas ni en las turbinas de vapor, debido a su disposición a segregarse, su pobre forjabilidad y soldabilidad así como una mala resistencia a fractura junto con una microestructura muy inestable [65]. Por lo tanto, mientras los aceros de alta resistencia a la fractura en fluencia a temperaturas mayores o iguales a 550°C durante tiempos de aprox. 104 h son apropiados para su uso en los motores a reacción, su resistencia a la fractura decrece rápidamente a tiempos de 105 h requeridos para las turbinas de vapor.

El desarrollo de rotores de acero ferrítico/martensítico con mejoras en la resistencia a la fractura en fluencia a temperaturas mayores o iguales a 565°C se inició en Japón en la década de los 50. El desarrollo se centró en el acero tipo 12Cr-MoV y en el acero 12Cr-MoVNbB. Posteriores investigaciones durante los años 70 condujeron al desarrollo de los aceros, 12Cr-MoVNb (TR1100)<sup>[68,69]</sup> y 12Cr-MoVNbWN (TR1150)<sup>[68,69]</sup> diseñados para sus uso a 593 y 620 °C respectivamente en rotores de turbina de forja en plantas supercríticas japonesas <sup>[67]</sup>. También se desarrollaron aceros más altamente aleados como el acero 12Cr-MoVNbW (TR1200 <sup>[19,26]</sup>) y el acero 12Cr-MoVNbWCoB (HR1200 <sup>[61,70]</sup>) diseñados para su uso a temperaturas de entrada de vapor, mayores o iguales a 630°C.

Nuevos rotores de acero para la turbina tipo [9.5Cr-MoVNbB (acero "B"), 10.5Cr-MoVNbWN (acero "E") y 10.2Cr-MoVNbN (Acero "F")] se han desarrollado como parte del programa de investigación de la Unión Europea, Programa COST 501 <sup>[65,71]</sup>. Los aceros se han usado para la fabricación de prototipos de rotores de forja y para el estudio de sus propiedades mecánicas a corto y largo plazo. Mientras que el rotor de acero "F" ha sido fabricado para operar a altas temperaturas y altas presiones de vapor en plantas de generación de energía Danesas.

### **LAS CARCASAS Y LOS CUERPOS DE VÁLVULA:**

Aceros modificados 9Cr-1Mo con un incremento en el contenido de nitrógeno (G-X12CrMoVNb 9 1 <sup>[64,71]</sup> y (G-X12CrMoVNbN 10 1 1) basado en el acero COST "E"<sup>[15,71]</sup>) en la forma de grandes piezas de fundición, han sido usadas ampliamente en Europa para las cajas de válvula y las carcasas de las turbinas de alta y baja presión a temperaturas de 580 a 600°C. Estas remplazan las primeras condiciones de 540°C a 565°C cuando se usaban aceros de fundición de baja aleación, tipo (1.0Cr-MoV, 1.25Cr-0.5Mo y 2.25Cr-1Mo).

La producción y las propiedades del nuevo acero de forja modificado 9Cr-1Mo (F91) de gran grosor (400 a 500 mm) para su uso en las válvulas de turbina también han sido investigadas <sup>[75]</sup>.

Otros aceros desarrollados en Japón para las carcasas y los cuerpos de válvula incluyen 9Cr-MoVNbW (TF1) <sup>[26]</sup> y 12Cr-MoVNb (TOS 301) <sup>[69]</sup>. El uso del acero 9Cr-MoVNbW-9Cr [NF616 (T/P 92)] en moldeo también se ha considerado <sup>[76]</sup>, mientras que los aceros por moldeo 12Cr-MoVNbW (TOS 302) y el 12Cr-MoVNbWCo (TOS 303) se han propuesto para su operación a temperaturas de vapor de 600 y 630 °C, respectivamente <sup>[69]</sup>.

### **ÁLABES DE TURBINA:**

Una variedad de aceros tipo, 12Cr-MoV (Lapelloy), 12Cr-MoVNbW (AL 419 y AISI 422) <sup>[1]</sup> y 12Cr-MoVNb(H46 <sup>[6]</sup>, FV448 <sup>[7]</sup> y X19CrMoVNbN, se han utilizado ampliamente en los álabes de las turbinas de vapor, pero todos ellos poseen una insuficiente resistencia a la fractura en fluencia a temperaturas sobre los 550°C para su aplicaciones en plantas ultra-supercríticas. El acero 12Cr-MoVNbWNB (TF2) <sup>[26]</sup> se ha desarrollado en Japón para su uso a altas temperaturas, pero una superaleación basada en Ni-Cr-Co de composición [Refractaloy 26: 0,08%C (máximo), 35–39%Ni, 16-20%Cr, 18-22%Co, 2.5-3.5%Mo, 2.5-3.5%Ti, 0.25%Al (máx.) balanceado con Fe] se ha empleado con éxito a temperaturas superiores a 570° C en los E.E.U.U. <sup>[64]</sup>.

### TORNILLERIA:

Los tornillos utilizados en las modernas turbinas de vapor tienen una longitud que ronda los 300 a 1000 mm y un diámetro de 40 a 150 mm.

Los tornillos trabajan a temperaturas en el rango de fluencia y son a menudo aflojados y apretados después de periodos de servicio de 30 a 80.000 horas para fines de mantenimiento.

Los requerimientos que se le piden a estos tornillos son; una alto límite elástico, alta tenacidad a la fractura, adecuada ductilidad para evitar grietas por fluencia, resistencia al agrietamiento por fenómenos de corrosión por tensión en ambientes con vapor etc....<sup>[71, 77-79]</sup>.

Aceros martensíticos de alto contenido en Cr como el 12Cr-MoNiV (X12CrNiMo 12 1), el 12Cr-MoV (X22CrMoV 12 1) y el 11Cr-MoVNbN (X19CrMoVNb 11 1) han sido utilizados en Europa para su uso en las turbinas de vapor a temperaturas en el rango de 450 a 565°C<sup>[71, 78-80]</sup>. Otros aceros considerados para el atornillado, incluyen los del tipo 12Cr-MoNiV (M152) y 12Cr-MoVNbWCu (FV535), mientras que los aceros 12Cr-MoVNb (H46) y 12Cr-MoVW (AISI 422) han sido utilizados ampliamente en la Estados Unidos<sup>[64]</sup> y el 12Cr-MoVNbW (TF3) es el más utilizado en Japón<sup>[66]</sup>.

Por otro lado, diferentes pruebas son llevadas a cabo dentro de los programas COST 501 y EPRI RP 1403<sup>[71,78,79]</sup> referentes a los aceros de alta resistencia a la fractura a fluencia del tipo 9-10Cr-MoVNb(W)N(B) donde se incluyen el TAF y el P91. Para su calificación como materiales para su uso en los tonillos de las centrales térmicas que operan a 600°C.

Los resultados tras 1000h de test, muestra un igual o peor comportamiento a los aceros 11Cr-MoVNbN (X19CrMoVNb 11 1) a pesar de su superior resistencia a la fractura en fluencia y su mejor ductilidad en el rango de 550 a 600°C<sup>[79]</sup>.

Los aceros martensíticos de alto contenido en Cr, por lo tanto, sólo se consideran para su uso como tornillería de turbina hasta una temperatura máxima de 550 a 560°C.



Las aleaciones base níquel como la Nimonic 80A [0.10% C (máximo), 18–21%Cr, 3.0%Fe (max), 2.0%Co (máximo), 1.8–2.7%Ti, 1.0–1.8%Al, balanceado con Ni] y la Refractaloy 26 son las favoritas para su uso en tornillería que operan a mayor temperatura <sup>[64.81]</sup>.

## **CAPÍTULO 4**

---

---

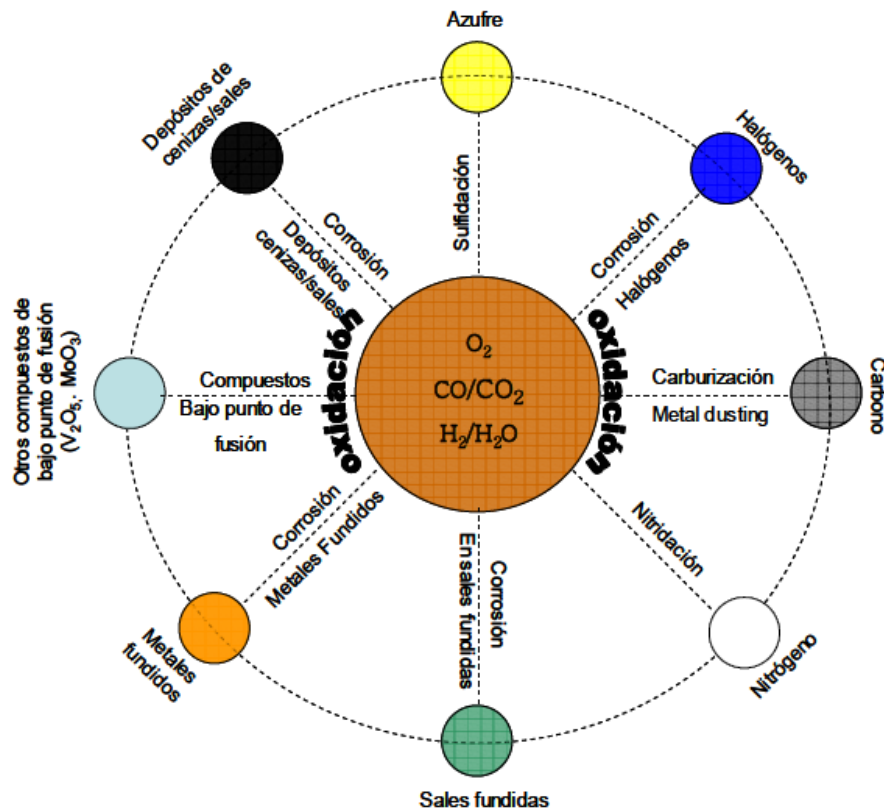
### **CORROSION A ELEVADAS TEMPERATURAS**

---

#### 4. CORROSIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

Los materiales que van a estar expuestos a elevadas temperaturas deben cumplir con ciertos requerimientos, para obtener un buen comportamiento bajo condiciones extremas de corrosión y oxidación. En la mayoría de las aplicaciones industriales donde se requiere que los materiales operen a elevadas temperaturas se necesita que los componentes tengan una larga vida útil. Sin embargo, la integridad de dichos componentes puede estar comprometida por los problemas de corrosión que podrían reducir de forma significativa la vida en servicio de dichos materiales y en muchos casos, se podría producir la degradación total de la pieza con las consiguientes pérdidas económicas ocasionadas por la pérdida de los materiales y por la interrupción de los procesos de producción. No obstante, el estudio de los procesos de corrosión en estos sistemas es complejo de tratar y dependen del medio agresivo.

Los procesos de corrosión encontrados en la industria incluyen: la oxidación, carburación, sulfidización, nitruración, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas y la oxidación en vapor. En la mayoría de los casos, la actividad del oxígeno es lo suficientemente alta para que la oxidación esté involucrada en los procesos de corrosión. Un ambiente fuertemente oxidante involucra altas actividades de oxígeno. Un ambiente reductor involucra bajas actividades de oxígeno, y están controladas por las relaciones entre  $\text{CO}/\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  en el medio agresivo <sup>[57,141,143]</sup>. Los medios reductores son, generalmente, más corrosivos que los oxidantes, porque generan más lentamente las capas de óxido protectoras. En el caso de la sulfidización la severidad del medio viene determinada por la actividad del azufre y el oxígeno. En la carburación y la nitruración también es la actividad del carbono y el nitrógeno el factor que controla el proceso.



**Figura 17. Diagrama esquemático de los principales procesos de corrosión a elevada temperatura en ambientes Industriales.**

Sin considerar a los metales nobles, todos los metales o aleaciones son susceptibles de ser atacados por los gases a alta temperatura. La alta temperatura de oxidación de los metales es particularmente importante en el diseño de algunos componentes como turbinas de gas, motores y equipamiento de petroquímicas.

Además de la temperatura y de la presión del gas reactivo, los principales factores que intervienen en esta corrosión son la pureza, la estructura y el estado superficial del metal.

El grado en que un óxido protege a un metal y por lo tanto no se corroe depende de varios factores, los más importantes son:

- El porcentaje en volumen del óxido respecto al metal después de la oxidación el cual debe ser próximo a la unidad.
- La película formada debe tener buena adherencia.
- El punto de fusión del óxido debe ser alto.
- La película formada debe tener un coeficiente de expansión parecido o igual al

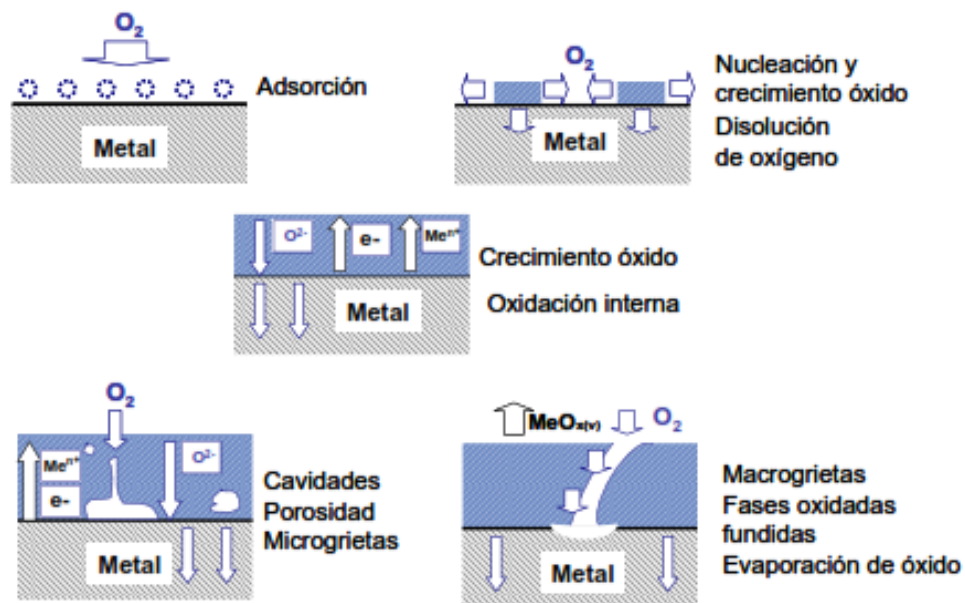
del metal.

- La película formada debe tener plasticidad a alta temperatura para evitar el agrietamiento o la fractura.
- La película formada deberá tener baja conductividad y bajos coeficientes de difusión para iones metálicos y oxígeno.

En la figura 18 se muestra un esquema del mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases a elevada temperatura <sup>[59]</sup>.

#### 4.1 MECANISMO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN

Los procesos de oxidación a altas temperaturas son muy complejos dada la gran variedad de fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en dichos procesos, por lo tanto, es muy difícil seguir un modelo cinético general que permita describir completamente los fenómenos de oxidación que ocurren a elevadas temperaturas. Generalmente, el estudio de estos procesos se realiza mediante la evaluación del proceso de oxidación observado, el cual estará relacionado con el mecanismo de oxidación del sustrato metálico. Por lo tanto, el fenómeno de oxidación que experimenta un material cuando se encuentra expuesto a altas temperaturas en una atmósfera con un alto contenido de oxígeno, se puede describir de acuerdo con el siguiente mecanismo de oxidación y que se muestran también de manera esquemática en la figura 17 <sup>[60,142,146]</sup>.



**Figura 18. Mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases.**

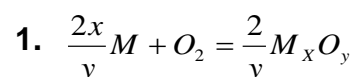
- Primero se produce una adsorción del gas sobre la superficie metálica como oxígeno atómico.
- El óxido nuclea en los lugares energéticamente más favorables y por lo general crece de forma lateral hasta formar una película que cubre toda la superficie metálica.
- Esta capa de óxido provee al metal de un escudo protector que actúa como una barrera entre el gas y el metal.
- Para que continúe el crecimiento de las capas se requiere que los electrones puedan moverse a través del óxido hasta reaccionar con los átomos de oxígeno que se adsorben sobre la superficie, los iones de oxígeno, y los iones metálicos o ambos se pueden mover a través de la capa de óxido. Además el oxígeno también puede difundir dentro del metal.

Los esfuerzos producidos por el crecimiento de la capa pueden crear cavidades o microcavidades en la película de óxido, modificando de esta forma el mecanismo de oxidación o pueden producir una falla en la protección del metal. La resistencia a la oxidación de los metales puede ser incrementada mediante el desarrollo de nuevas aleaciones mucho más resistentes o mediante el uso de recubrimientos protectores.

Los factores básicos que implican la predicción de la oxidación tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas son los termodinámicos y cinéticos. La termodinámica permite predecir en los fenómenos de oxidación, que compuestos se pueden formar en condiciones de equilibrio mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica. A continuación, se va a tratar de una manera más detallada ambos factores.

#### 4.2 TERMODINÁMICA DE LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

La formación de un óxido  $M_xO_y$  se produce en un metal si la reacción de la energía libre de Gibbs de formación  $\Delta G^0$  de la siguiente reacción es negativa:



La presión parcial del oxígeno en el equilibrio para la siguiente reacción se puede expresar como:

$$2. \quad pO_2 = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y}} \exp(AG^0 / RT)$$

Donde  $a_M$  es la actividad del metal que se oxida en la aleación (es 1 para metales puros) y Donde  $a_{M_xO_y}$  es la actividad de los óxidos en solución sólida de óxidos (si el óxido formado es puro esta actividad será igual a 1).

Para valores de  $AG^0$  más negativos los óxidos son más estables y en el caso de los óxidos metálicos esta estabilidad se reduce con el aumento de la temperatura. La estabilidad de los óxidos puede ser determinada mediante el estudio los diagramas de  $\Delta G$  vs la temperatura y que se conocen como diagramas de Ellingham/Richarson. Este diagrama es una herramienta muy importante, ya que permite determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los distintos óxidos. El uso de estos diagramas permite predecir si la reacción de formación de un óxido, en condiciones estándar, se puede producir. Los óxidos cuyas reacciones de formación tienen menores valores de energía libre son los más estables y los que van a tener una mayor tendencia a formarse de acuerdo con estas consideraciones estándar [60,61,144,145].

### 4.3 CINETICA DE LA OXIDACIÓN A ELEVADA TEMPERATURA.

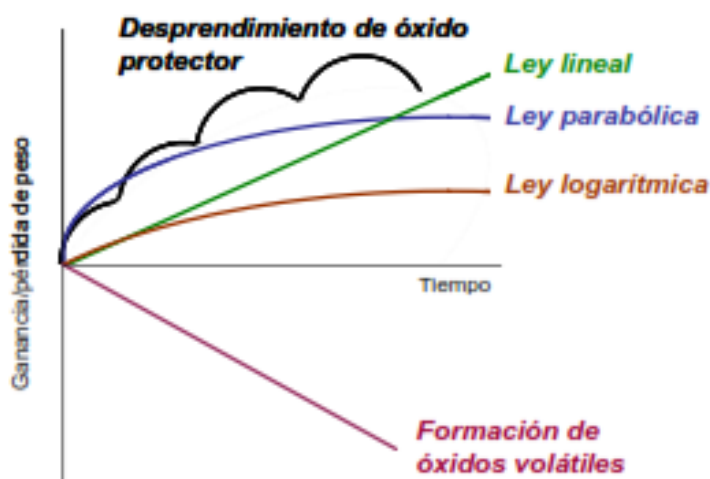
El estudio del mecanismo cinético de una reacción de oxidación es una herramienta importante para evaluar el grado de oxidación que sufre un material metálico.

En los procesos de oxidación por gases los óxidos que se forman se pueden dividir en dos categorías, el primer grupo lo forman óxidos volátiles a temperaturas relativamente bajas y el otro lo forman óxidos estables en la superficie del metal. Estos óxidos estables serán protectores o no, según su naturaleza química, adherencia, porosidad, espesor, etc. y su oxidación dependerá de factores como la capacidad de difusión del oxígeno y cationes a través de la capa de óxido, cantidad de oxígeno disponible en la superficie del metal y el volumen de óxido sobre el

metal<sup>[62]</sup>.

Se puede cuantificar el daño producido por la corrosión mediante la medida de la velocidad de corrosión que experimenta un material en una atmósfera agresiva. Esta medida, frecuentemente, consiste en determinar la ganancia o pérdida de masa que sufre el material como consecuencia de la oxidación producida por la reacción entre el metal y el medio agresivo. El estudio del mecanismo cinético se basa en cuantificar la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado en función del tiempo. Aunque se pueden identificar un gran número de leyes de crecimiento de la capa de óxido, básicamente hay tres que se encuentran bien definidas en la bibliografía: lineal, parabólica, y logarítmica [15, 60, 63]. El conocimiento de estas leyes matemáticas que relacionan la cantidad de metal que se pierde o se gana o el espesor de la película de óxido con el tiempo, permite describir el grado de oxidación para la mayoría de metales y aleaciones.

En la figura 19 se muestran las cuatro curvas gravimétricas típicas de la oxidación a alta temperatura. La formación de óxidos estables no volátiles implica una ganancia de masa con el tiempo lineal, parabólica o logarítmica, mientras que la formación de especies volátiles implica una pérdida de masa lineal. Se muestra también el comportamiento de un material cuyo óxido no es estable y sufre procesos de agrietamiento o desprendimiento de óxido<sup>[56,62,147-149]</sup>.



**Figura 19. Curvas gravimétricas típicas del comportamiento de los materiales frente a la oxidación a elevadas temperaturas.**



**Crecimiento lineal** <sup>[64,151,164,165]</sup>. Si la superficie metálica no se encuentra protegida por una capa protectora de óxido, la velocidad de oxidación normalmente permanece constante con el tiempo, y el proceso de oxidación es controlado por alguna de las reacciones que tienen lugar más que por fenómenos de transporte. Este tipo de comportamiento es el que se espera cuando el óxido es volátil o se funde, si la capa se desprende o agrieta debido a las tensiones internas o si se forma una capa porosa y no protectora <sup>[60]</sup>.

La ecuación cinética que sigue esta ley se expresa como:

$$3. \quad x = K_i t$$

Donde x puede ser el cambio de masa o el espesor, t el tiempo y  $k_i$  es una constante. Esta constante es una función que depende del metal, de la composición del gas, de la presión y de la temperatura.

**Crecimiento logarítmico** <sup>[65-67]</sup>. La ley logarítmica se cumple cuando a bajas temperaturas se ha formado sobre la superficie metálica una pequeña capa de óxido menor de 100 nm. La cinética de la oxidación está controlada por procesos de transporte que se producen cerca de la película de óxido <sup>[110]</sup>.

La ecuación correspondiente a una ley logarítmica se puede expresar como:

$$4. \quad x = K_c \log(at + 1)$$

Donde  $k_c$  y a son constantes. Y en el caso de la ecuación logarítmica inversa se puede expresar como:

$$5. \quad \frac{1}{x} = b - K_i \log t$$

Donde  $k_i$  y b son constantes. Bajo condiciones experimentales se hace muy difícil distinguir estos dos tipos de leyes, debido a que las capas formadas son muy finas y los espesores de la capa formada son muy similares. Este comportamiento

es característico para un gran número de metales que se oxidan a bajas temperaturas en el rango de 400-500°C <sup>[110]</sup>.

**Crecimiento parabólico** <sup>[48-50]</sup>. En este tipo de cinética, el óxido crea una película compacta en la superficie que hace que el oxígeno sólo pueda acceder a la superficie del metal por difusión a través de ella, siendo la velocidad de crecimiento del óxido inversamente proporcional a su espesor. A temperaturas mayores de 500°C, la velocidad de crecimiento de una capa de óxido de espesor “x” está controlada por la difusión y usualmente se puede describir por la ecuación:

$$6. \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x}$$

Donde k' es la llamada constante de velocidad parabólica. La forma integrada de esta ecuación es:

$$7. \quad x_t^2 - x_{t_0}^2 = 2 * k'(t - t_0)$$

Donde t<sub>0</sub> indica el tiempo correspondiente al inicio del control por difusión. En la figura 19 se puede observar la curva que describe este comportamiento. Esta ley, se cumple para un gran número de materiales, cuando se encuentran expuestos a altas temperaturas. Sin embargo, para la mayoría de los materiales metálicos, y muy particularmente en el caso de las aleaciones complejas tales como las aleaciones resistentes al calor, se observa que la cinética parabólica se produce, después de un periodo de transición donde ocurren procesos de oxidación con cinéticas muy elevadas de acuerdo con otras leyes de cinéticas diferentes o debido a constantes de velocidad diferentes <sup>[68]</sup>.

**Formación de óxidos volátiles** <sup>[69]</sup>. Los óxidos volátiles se forman en la superficie del metal, pero inmediatamente se produce una transformación de fase al estado gaseoso, manteniendo la superficie del material libre para que se siga formando el óxido que posteriormente volatilizará, hasta consumir por completo el metal. Dependiendo de la atmósfera se pueden formar también otros productos volátiles que contribuyan a la degradación del material <sup>[60, 61]</sup>.

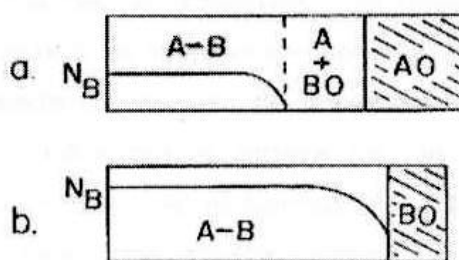
**Desprendimiento de óxido protector** <sup>[62-64]</sup>. Cuando durante el crecimiento de la capa de óxido se crean tensiones de compresión, se pueden producir grietas

que originen la caída de parte de óxido, cambiando su mecanismo de formación y volviéndose más complicado, ya que están involucrados en él la temperatura, la composición y presión del gas, además de la composición y geometría del metal. Este fenómeno es típico de los procesos de oxidación cíclica, ya que el desprendimiento del óxido protector se da con más facilidad, debido a las tensiones generadas por los ciclos de temperatura <sup>[65]</sup>.

En las aleaciones <sup>[76,77]</sup> los componentes metálicos formadores de óxidos a elevada temperatura más comunes son Al, Si y Cr. Estos óxidos son más estables que por ejemplo los de Fe, Ni o Co a elevadas temperaturas de operación.

En la figura 20a se representa el caso más general de oxidación en el cual los óxidos A y B son estables en presencia del gas de combustión pero con BO más estable que AO. Cuando la concentración de B es baja, se formará una capa externa de AO y se formarán precipitados internos de BO en la aleación. Si por el contrario, la concentración de B es suficientemente alta, se observará una morfología del tipo ilustrado en la figura 20b. La formación de una capa continua de BO impide la formación del menos estable AO.

Obtener una morfología de este tipo, es el objetivo tanto de los elementos que se añaden a la aleación para mejorar la resistencia a la oxidación, como para el recubrimiento. B debe ser pues un elemento formador de óxido estable y de crecimiento lento, y debe estar presente en suficiente cantidad como para formar una capa de óxido protectora por oxidación selectiva.

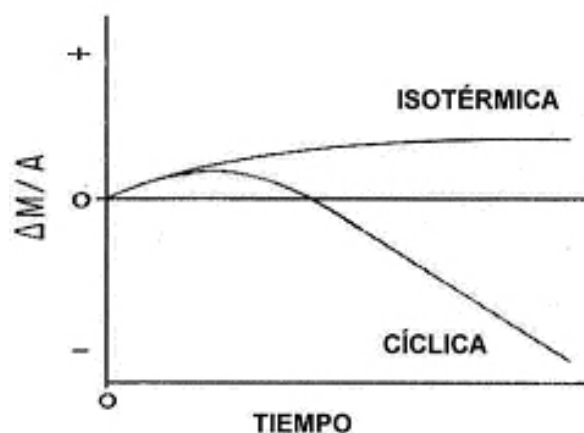


**Fig. 20: Sección transversal de una aleación A-B, donde ambos componentes forman óxidos estables, pero el tipo BO es más estable que el tipo AO.**

La velocidad de oxidación de la aleación será esencialmente parabólica con una constante de velocidad característica para cada óxido del tipo BO. Sin embargo, la oxidación selectiva reduce la concentración de B en la aleación, debajo de la capa de óxido y esta reducción llevará eventualmente a la formación de óxidos de A, a una velocidad característica del óxido tipo AO.

El periodo de tiempo requerido para la transición a la formación rápida de AO dependerá de una serie de factores tales como la temperatura, el tamaño de la muestra, las difusividades tanto en la aleación como en la capa de BO y la concentración inicial de B. Esta transición es acelerada por cualquier proceso que disminuye la capacidad protectora de BO, como por ejemplo la formación y evaporización de óxidos volátiles  $\text{CrO}_3$  a partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la reducción del espesor de la capa protectora por daños mecánicos (erosión por ejemplo), el agrietamiento y desprendimiento causados por tensiones térmicas, etc. Esta última situación es particularmente importante ya que la mayor parte de los componentes de turbinas están expuestos a ciclos térmicos en servicio, lo que crea tensión térmica debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el óxido y la aleación.

En la figura 21 se compara el cambio de masa por unidad de superficie de una aleación típica en función del tiempo para los casos de oxidación isotérmica y cíclica. Inicialmente, la variación de masa es creciente a una velocidad que es la misma en los dos casos, pero eventualmente, en el caso de la oxidación cíclica, dicha variación alcanza un valor máximo disminuyendo a continuación. Esta reducción de masa se debe al desprendimiento de la capa protectora<sup>[78]</sup> y corresponde a un rápido consumo de la aleación.



**Fig. 21: Curva gravimétrica en función del modo de operación de los componentes en servicio, por oxidación isoterma y cíclica.**

En el estudio de la oxidación isotérmica permiten emplear condiciones controladas para poder examinar la morfología de crecimiento de las capas de óxido protectoras, lo cual puede proveer información mecanística sobre las especies que difunden predominantemente a través de la capa.

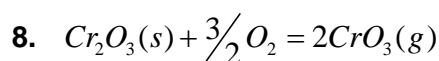
### **Oxidación de aleaciones tipo M-Cr (Formadores de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )**

Las variaciones de la constante de crecimiento del óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) en varios sustratos pueden ser estudiadas en función de la estructura de defectos y los mecanismos de crecimiento del óxido de cromo.

De acuerdo a un trabajo publicado por Kofstad y Lillerud<sup>[214]</sup>, a presiones parciales elevadas de oxígeno los defectos predominantes en el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  son las vacantes, y que los defectos predominantes a bajas presiones parciales de oxígeno son intersticiales de cromo compensados con electrones.

La adición de otros elementos puede alterar la resistencia a la oxidación de las aleaciones formadoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de varias formas: formando la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a menores concentraciones de Cr, reduciendo la tasa de crecimiento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mejorando la adherencia del óxido, cambiando el mecanismo de crecimiento del óxido de migración de cationes hacia la superficie a migración de aniones hacia el interior.

Las aleaciones que forman óxidos protectores de cromo son susceptibles de acelerar su proceso de degradación a altas presiones parciales de oxígeno debido a la volatilidad del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mediante la siguiente reacción:



La temperatura a la cual la volatilización del óxido de cromo es importante, se encuentra alrededor de 950°C o a menores temperaturas cuando existe una alta concentración de  $\text{H}_2\text{O}$  produciendo la formación de oxi-hidróxidos lo cual limita mucho el uso de las aleaciones formadoras de óxidos protectores de cromo y de recubrimientos, en estas condiciones.

**Oxidación de aleaciones tipo M-Al (Formadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

El proceso para la formación de la alúmina está cinéticamente limitado por la oposición de flujos de difusión cuando el oxígeno difunde hacia el interior y el aluminio hacia el exterior en la aleación. Esto provoca una oxidación interna o la formación de óxidos protectores en la superficie. El crecimiento de la capa externa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se produce cuando el flujo de aluminio que parte de la aleación excede al que se consume al aumentar el espesor del óxido.

Las aleaciones basadas en Ni, (Co o Fe) con adiciones de Cr o Al poseen un efecto sinérgico beneficioso para la formación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por ejemplo, adiciones de cromo de alrededor del 10% pueden favorecer la formación de alúmina en aleaciones con menos del 5% de Al.

## **CAPÍTULO 5**

---

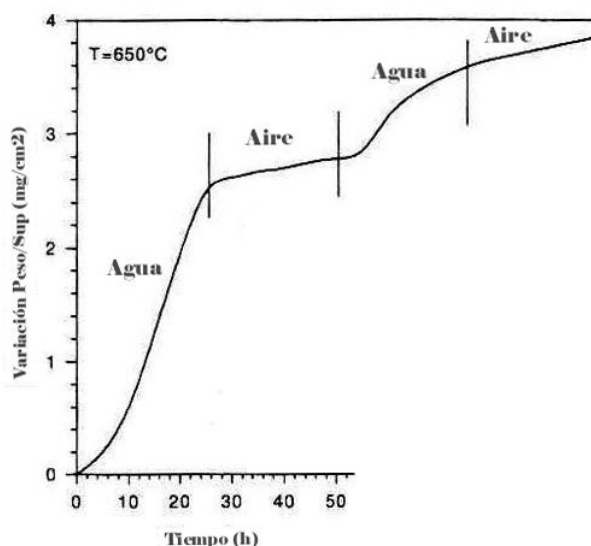
---

### **EFFECTO DEL VAPOR DE AGUA**

---

## 5. EFECTO DEL VAPOR DE AGUA.

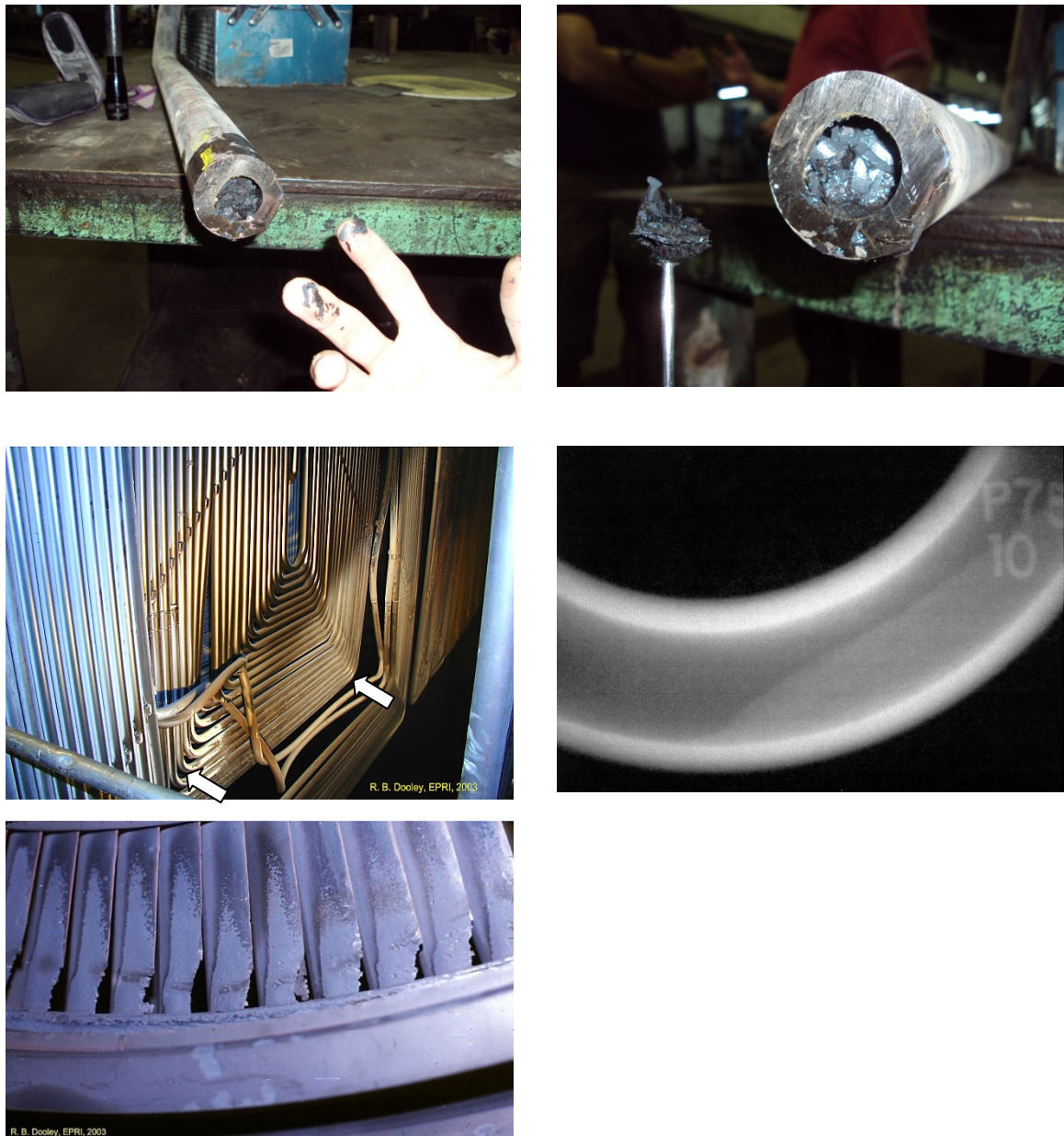
En atmósfera que contiene vapor de agua, los aceros ferríticos se oxidan más rápido que en aire<sup>[79,81,82,83,84]</sup>, siguiendo una ley parabólica que puede observarse en la figura 22.



**Fig. 22: Comparación de comportamiento de acero P91 oxidado en atmósfera cíclica de aire y aire-4% H<sub>2</sub>O a 650°C.**

El efecto que la oxidación en atmósferas de vapor a elevadas temperaturas producido en diferentes aleaciones, es un importante parámetro a estudiar en la selección de materiales para el campo de la generación de energía eléctrica mediante turbinas de vapor. Diferentes componentes de las plantas térmicas están expuestos a la acción nociva del vapor de agua y mezclas vapor/aire a temperaturas que, en condiciones de operación supercríticas superan los 650°C. Para los materiales de los que se componen las plantas térmicas, en especial los aceros 9-12% Cr, estas condiciones de trabajo son más agresivas que un ambiente seco, incrementándose notablemente la cinética de oxidación de estos materiales<sup>[74]</sup>, por formación de óxidos apenas protectores. Simplemente la introducción de un 1% de vapor de agua supone que la oxidación se incremente en varios órdenes de magnitud<sup>[84]</sup>. La formación de estos óxidos puede causar problemas en el funcionamiento de la planta térmica, como pueden ser la disminución de sección y oclusión de conducciones o el desprendimiento de óxidos<sup>[126,219,220]</sup>, provocando problemas de erosión superficial<sup>[9,10]</sup> (ver figura 23).





**Fig. 23: Distintos fenómenos de degradación ocurridos en la planta de generación de energía eléctrica de Endesa en Compostilla.**

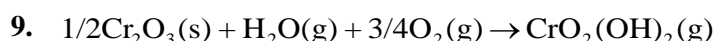
El proceso de oxidación en vapor es más agresivo que en aire seco debido fundamentalmente a la diferente evolución composicional de las capas de corrosión. A la temperatura de 600-650°C, Los óxidos de hierro que aparecen al exponer al material a una atmósfera formada por aire y mezcla de agua son la wüstita,  $\text{FeO}$ , la hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y una espinela constituida por el óxido mixto  $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$  que se conoce como magnetita<sup>[90]</sup> si Me es hierro, siendo esta fase espinela la responsable

de las propiedades protectoras de la capa generada. Por el contrario, en atmósferas con vapor de agua, la cantidad de hierro en esta espinela protectora se ve fuertemente incrementado, disminuyendo por tanto su carácter protector <sup>[85]</sup>. La wüstita es un óxido de tipo p, es decir, deficitario en cationes y por tanto de alta conductividad iónica. Por esto el carácter protector del FeO es muy inferior al de la magnetita o espinela mixta y la hematina. Es muy importante evitar la formación de este tipo de óxido, y por eso se justifica el que no se deban utilizar aceros al carbono o de baja aleación en los que previsiblemente se formen estos óxidos por encima de los 570 °C.

Pero es en los aceros inoxidableables donde el efecto negativo del vapor de agua en la corrosión a elevada temperatura es mayor desde temperaturas de 600°C. Durante la oxidación en aire de los aceros inoxidableables, se forma una fina capa de cromia  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , que es continua y adherente, y por lo tanto protectora. Por el contrario, en ambientes con vapor de agua no se produce la formación de una capa con las mismas características, ya que el agua reduce la estabilidad de la película de cromia <sup>[86, 222, 223, 224]</sup>.

Existen diferentes teorías que han intentado esclarecer el efecto negativo que el vapor de agua ejerce en el comportamiento de los aceros inoxidableables, pero las más recientes se basan en la formación de compuestos de cromo volátiles, hidróxidos y oxihidróxidos <sup>[74, 87, 88]</sup>, o bien en el fallo mecánico de la capa de cromia <sup>[8, 89, 225]</sup>.

- La degradación de la capa de cromia por formación de compuestos volátiles se produce al perder el porcentaje crítico de Cr, debido a que el vapor de agua reacciona con el óxido de Cromo generando una especie volátil debida a la formación de oxihidróxidos de cromo <sup>[159]</sup>, fundamentalmente el  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ . Si la pérdida de cromo por formación de hidróxidos es mayor que el aporte de este elemento desde el material base, se produce el fallo de la capa, con la pérdida de las características protectoras.

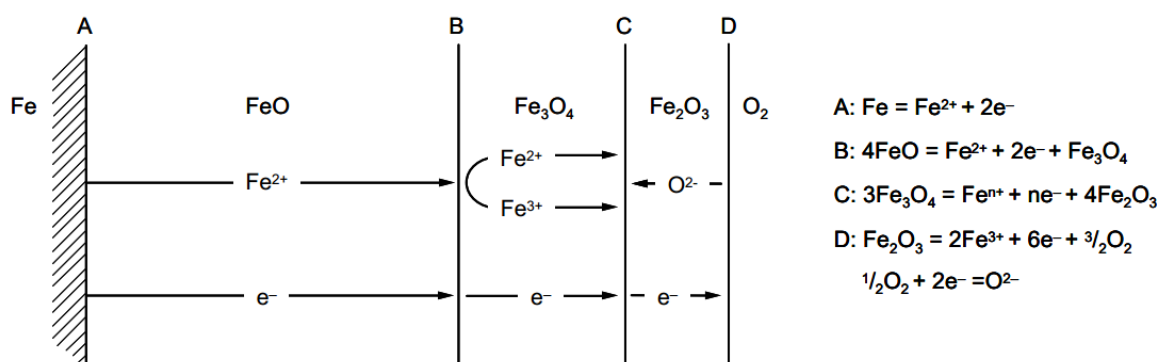


- La capa de cromia puede fragilizarse provocando la aparición de grietas, por donde puede penetrar el vapor de agua e interactuar con la superficie del sustrato. De esta interacción se forman óxidos

base hierro, menos protectores, que aumentan considerablemente el grado de oxidación.

La adición de elementos aleantes como el Cr, Si y Al, de radio iónico inferior al del hierro, elevan la temperatura de formación de la wüstita y amplían el intervalo de temperaturas de utilización de estas aleaciones. En cambio, las espinelas constituyen estructuras con bajo contenido en vacantes y baja conductividad iónica, por tanto suelen ser óxidos relativamente protectores cuando la aleación opera a altas temperaturas. En concreto las espinelas de fórmula general  $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$  y  $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (cuando  $\text{Me} = \text{Cr}$  principalmente), formadas en aleaciones base hierro, suelen presentar muy baja conductividad iónica, fundamentalmente cuando el radio iónico del metal ( $\text{Me}$ ) sea inferior al del hierro. Sin embargo, la adherencia de las espinelas sobre la superficie de los sustratos no es buena, ya que poseen diferentes coeficientes de expansión térmica y se pueden despegar de la superficie.

El proceso total de oxidación se puede representar en la siguiente figura:



**Fig. 24: Mecanismo de crecimiento de los óxidos de hierro.**

La formación<sup>[79,90,226]</sup> de la capa de wüstita del sustrato como se observa en la figura 24, se produce debido a la migración de oxígeno en la aleación a lo largo de los bordes de grano para formar óxido de cromo, que es protector frente a la oxidación en vapor. Pero una disminución del cromo en la matriz de la aleación, provoca a su vez la formación de espinelas mixtas de hierro y cromo.

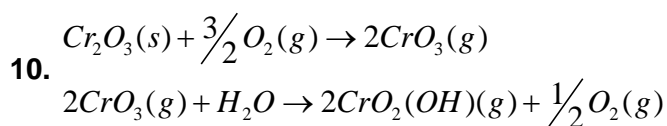
La formación de los óxidos hematita y magnetita en la capa más externa se produce por la difusión de  $\text{Fe}^{2+}$  hacia el exterior, que se oxida a  $\text{Fe}^{3+}$ , formando una mezcla de óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sobre la superficie. La velocidad de crecimiento de

la capa externa está controlada probablemente por la velocidad de reacción del catión  $\text{Fe}^{2+}$  con el oxígeno y el vapor de agua.

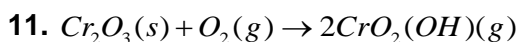
Los mecanismos de degradación de óxidos en presencia de vapor de agua en aceros ferríticos, que se exponen a continuación, han sido estudiados por varios investigadores<sup>[79,83,91]</sup>

- formación de oxi-hidróxidos volátiles de cromo en aceros donde se forma una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protectora, se puede definir por dos procesos:

a)

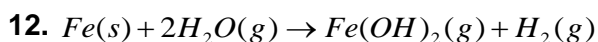


b)

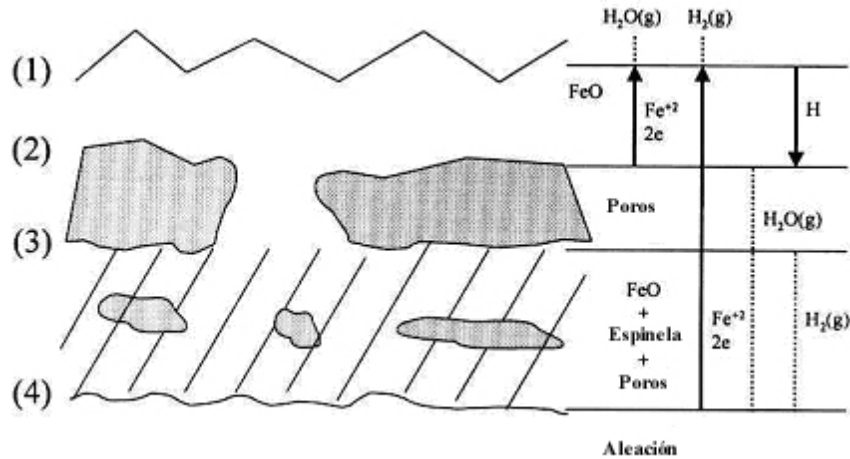


Los oxi-hidróxidos de cromo se evaporan principalmente a lo largo de las fronteras de grano, lo cual explicaría el agrietamiento y descascarillamiento de los óxidos.

- Formación y volatilización de hidróxidos volátiles de hierro, que se producen en la interfase metal/óxido mediante la siguiente posible reacción:



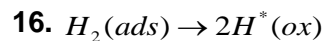
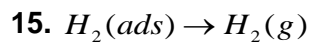
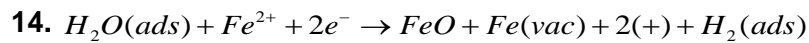
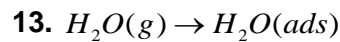
- Cambios en la estructura de defectos de la red de óxidos mediante disolución de protones, ya que el vapor de agua, que actúa como fuente de hidrógeno, se disuelve como protones en el óxido del metal, y afecta al transporte de reactivos controlados por procesos de difusión.
- Aumento de la cinética de reacción superficial mediante mecanismos de disociación, cuya representación puede observarse en la figura 25:



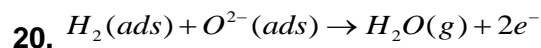
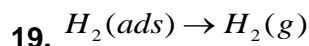
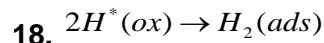
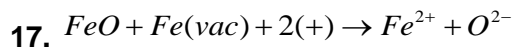
**Fig. 25: Proceso de degradación de óxidos de aceros ferríticos mediante el aumento de la cinética de reacción superficial.**

En ella puede observarse como los iones del hierro se generan en las interfases (2) y (4), desde donde migran hacia la superficie externa del óxido y la atmósfera (1) donde el vapor de agua se adsorbe.

En la interfase (1) las reacciones que se proponen son las siguientes:



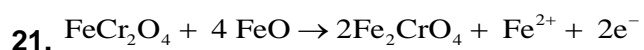
Donde Fe(vac) representa una vacante del ión hierro, (+) un defecto electrónico y  $H^*$  el hidrógeno disuelto en el óxido. El óxido de hierro en la interfase (2) se disocia y produce un ión de óxido como especie adsorbida. La permeabilidad del hidrógeno permite a estas especies adsorbidas reaccionar para formar un gas que transporte el oxígeno a través de los poros, de la siguiente forma:



Por tanto estas reacciones forman wüstita, defectos en el óxido y adsorción de hidrógeno. La mayoría del hidrógeno formado se disuelve, aunque parte se

puede disolver en el óxido y las capas de wüstita en el exterior del óxido se forman en esta atmósfera por reacción ya definida en las interfases (1) y (2).

Dichas reacciones similares a las que se presentan en la interfase (1) tienen lugar también en la interfase (3), donde la composición de la fase espinela puede verse alterada por la siguiente reacción:



Formación de puentes de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  en los poros de los óxidos, que es un mecanismo muy similar al mecanismo de disociación. Durante el periodo de crecimiento del óxido se produce la formación de poros en la interfase metal-óxido. En el caso de la oxidación en aire seco los poros actúan de barreras contra la oxidación, pero en presencia de vapor de agua, el óxido formado se disocia, y el oxígeno se transporta a través de los poros y para recombinarse con el hidrógeno y oxidar la superficie del metal. La diferencia con el mecanismo de disociación reside en que la etapa controlante de la oxidación es la reacción en la interfase óxido-gas, mientras que en este mecanismo de oxidación la etapa controlante es la reacción en los poros del óxido.

## **CAPÍTULO 6**

---

---

### **RECUBRIMIENTOS**

---

## 6.1 RECUBRIMIENTOS PARA SU USO A ALTAS TEMPERATURAS.

Un recubrimiento para su uso a altas temperaturas es una capa superficial de un material que puede ser metálico, cerámico o combinación de éstos y que puede evitar o minimizar la interacción directa entre el sustrato y un ambiente agresivo externo. El daño causado por esta interacción puede traducirse en pérdida de sustrato por oxidación y/o corrosión o por la pérdida de la resistencia mecánica del sustrato debido a la difusión de especies perjudiciales al material base a altas temperaturas. Los recubrimientos empleados no suelen ser barreras inertes sino que, más bien, reaccionan con oxígeno del ambiente para formar capas de óxido densas y adherentes, que inhiben la difusión de especies dañinas tales como Oxígeno, Nitrógeno y Azufre hacia el sustrato. Los recubrimientos deberán, en consecuencia, ser ricos en elementos tales como Aluminio, Cromo o Silicio, que son capaces de formar estos óxidos protectores. Esencialmente, los recubrimientos empleados a altas temperaturas pueden considerarse como reservas de estos elementos que, en la medida en que hay desprendimientos causado por efectos térmicos o daños mecánicos, pueden regenerar más capa de óxido protector. Así, dada la naturaleza del mecanismo de protección que ofrecen, la vida útil de los recubrimientos protectores dependen de su habilidad para formar las capas de óxido protector y para retenerlas o reemplazarlas si así se requiere.

En general, para que un recubrimiento represente beneficios técnicos y económicos debe cumplir una serie de requisitos:

- Debe proporcionar un incremento de vida a la temperatura y en un ambiente de servicio, siendo resistente a la oxidación y a la corrosión así como estable a la interdifusión sustrato-recubrimiento.
- El recubrimiento no debe afectar significativamente a las propiedades mecánicas del componente, en lo que respecta a la resistencia a la fluencia, a la fatiga y a los choques térmicos.
- El recubrimiento debe ser resistente al impacto durante la instalación del componente y también en servicio.
- Los materiales y el proceso de aplicación del recubrimiento deben ser aceptables, no sólo económicamente sino también medioambientalmente (de



acuerdo con la legislación vigente) y no deben implicar una proporción significativa de elementos considerados como “estratégicos”.

- El proceso de aplicación debe ser compatible con el tamaño y la geometría de los componentes.
- Es preferible que el recubrimiento se auto-recupere en caso de fallos locales y, también, debe permitir reparaciones locales *in-situ*, incluyendo las áreas de uniones por soldaduras.

El desarrollo de recubrimientos para empleo a temperaturas elevadas, en los últimos 40 años, no solo ha permitido aumentar la durabilidad de los componentes sino también reducir el consumo de materiales llamados estratégicos (como el Cromo) y además, incrementar la temperatura de servicio de turbinas aeronáuticas y de generación eléctrica <sup>[112,130,162,163,172,175]</sup> aumentando, a su vez, la eficacia de dichas turbinas. Este desarrollo continua, con el objetivo de seguir mejorando el comportamiento de los recubrimientos frente a sus correspondientes mecanismos de degradación, lograr más incrementos de temperatura en la operación de turbinas para incrementar eficiencias, reducir sus costos y minimizar o eliminar los impactos medioambientales negativos.

## 6.2 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES.

La necesidad de proteger algunos sustratos superficialmente se debe a que en muchas ocasiones es imposible mediante su sola utilización, que cumplan las solicitudes requeridas manteniendo al mismo tiempo su integridad mecánica y estructural en el ambiente en el que van a operar, ya que frecuentemente sólo se pueden mejorar las propiedades del sustrato en detrimento de las propiedades de la superficie.

Los tratamientos de modificación superficial pueden satisfacer las exigencias del sustrato y de la superficie a costes competitivos, de modo que se pueden emplear materiales no necesariamente compatibles con el ambiente externo en el cual se emplean o que no cumplen las especificaciones de la superficie, o que tendrían que ser reemplazados con mucha más frecuencia en el caso de no estar modificados superficialmente.

La modificación superficial se puede definir como una serie de procedimientos, destinados a cambiar las propiedades externas de un material. Con ello se consiguen modificar las propiedades externas y de superficie del material, sin que las propiedades de volumen se vean afectadas, ni tampoco la composición química y microestructura del conjunto del material. Según la aplicación específica a la que vaya a estar destinado el material modificado, en su superficie se podrán obtener propiedades adicionales a las de volumen, por ejemplo:

- Mecánicas, como pueden ser resistencia al desgaste, dureza o reducción de la fricción, propiedades muy importantes en herramientas de corte o abrasivos.
- Químicas, en el campo de la protección contra la corrosión electroquímica y a elevada temperatura, propiedades de vital importancia en álabes de turbinas o paredes de reactores nucleares.
- Térmicas, como resistencia al choque térmico, conductividad térmica, pudiéndose utilizar como barreras térmicas en la industria aeronáutica y aeroespacial.
- Ópticas, como reflectancia o interferencias, en aplicaciones en celdas solares o guías de ondas de luz.
- Eléctricas, en campos de semiconductividad o superconductividad, de gran aplicación en la industria electrónica.
- Magnéticas, con la obtención de capas ferromagnéticas y magnéticas en la fabricación de discos de memoria.

### **6.3 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS.**

Los recubrimientos se pueden clasificar según la función específica que se solicite a la superficie:

- Recubrimientos que alargan la vida de un material.
- Recubrimientos que cambian el aspecto del material.

- Recubrimientos que cambian las propiedades termo-ópticas de un material.
- Recubrimientos barrera contra el paso de especies gaseosas como  $O_2$  y  $H_2O$ , que puedan dañar los alimentos envasados.

Dentro de los recubrimientos que alargan la vida de los materiales existen varios tipos dependiendo de la función específica:

- Recubrimientos contra la oxidación y la corrosión a alta temperatura, son generalmente aleaciones o compuestos intermetálicos que se caracterizan por formar una capa de óxido protectora, alúmina, cromia, etc.
- Recubrimientos duros contra el desgaste, la abrasión y la erosión, suelen ser materiales cerámicos de alta dureza como los nitruros, carburos y boruros metálicos.
- Recubrimientos tribológicos, son capas laminares de metales blandos como fluoruros, óxidos o materiales compuestos que se caracterizan por tener una resistencia muy baja a la cizalladura y coeficientes de fricción también muy bajos. Se emplean en los que no se pueden emplear los lubricantes líquidos como alta temperatura o vacío.
- Recubrimientos tipo barrera térmica, son materiales cerámicos con muy baja conductividad térmica y alta estabilidad térmica, que permiten operar a temperaturas mayores.

Los recubrimientos que cambian el aspecto de un material se emplean para embellecer, por ejemplo los cristales coloreados o en joyería, donde es una práctica común aplicar capas de metales preciosos como Au y Ag.

Los recubrimientos que cambian las propiedades termo-ópticas son capas que cambian el índice de refracción de la superficie y con ello la absorptividad/emisividad térmica. Ejemplos de su uso son el aluminio en las mantas térmicas que se emplean en los satélites y los filtros solares.

Las barreras contra la difusión de los gases suelen ser de Al o de óxidos, que gracias a su estructura densa impiden el paso de moléculas de  $O_2$  o  $H_2O$ . Se

depositan sobre materiales poliméricos para el envasado de alimentos.

#### **6.4 TÉCNICAS PARA LA DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS.**

La selección de la técnica más adecuada depende de diversos factores, como los requerimientos específicos de funcionamiento del material durante su vida en servicio, la viabilidad económica y tecnológica o la capacidad de adaptación de la capa al sustrato. Por otro lado, los tratamientos superficiales y las técnicas de deposición deben ser compatibles con el material seleccionado como sustrato y ha de poder conseguirse el recubrimiento del espesor necesario para cada requerimiento.

De forma General, para que un recubrimiento cumpla su función<sup>[92]</sup> cualquiera que sea ésta, debe de poseer una excelente adherencia al sustrato, una morfología adecuada a la aplicación y debe de ser lo más estable posible frente a las agresiones externas y a la interdifusión con el sustrato.

La adherencia es función de la compatibilidad de los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del recubrimiento, y de la limpieza y la topografía de la superficie. Estos últimos factores pueden ser controlados y modificados más fácilmente para lograr un buen recubrimiento, mientras que si los coeficientes de expansión son muy diferentes entre el sustrato y recubrimiento se pueden depositar capas intermedias para minimizar esta diferencia en cada intercara o incluso capas de composición graduada del material del sustrato y del recubrimiento.

La estabilidad frente a los agentes externos depende del tipo de ambiente, de las condiciones de trabajo y también de la posible interacción con el sustrato en dichas condiciones, ya que si se produce interdifusión con el sustrato, eliminándose el elemento protector de la superficie del recubrimiento, éste se degradará más rápidamente. Para retrasar la llegada al punto final de fallo por consumo del recubrimiento por difusión es interesante estudiar el efecto de los elementos aleantes minoritarios del sustrato o del propio recubrimiento para determinar si es posible conseguir una disminución en la difusión de elementos químicos que forman el recubrimiento protector y que conduce al deterioro del sistema sustrato-recubrimiento en aceros recubiertos. Estos elementos minoritarios pueden en algunas veces mejorar la adherencia de los óxidos protectores que se puedan formar.

La elección de este recubrimiento está basado en varios factores<sup>[92]</sup> entre los cuales ya mencionados se encuentran la adherencia, la morfología y la estabilidad frente al ambiente, pero además desde un punto de vista práctico el coste y la técnica de aplicación también son un punto importante en la elección y empleo de este recubrimiento.

Los procesos de modificación superficial se pueden clasificar según:

- Tratamientos que no alteran la composición química de la superficie,
- Tratamientos que modifican la composición química de la superficie, y
- Procesos que forman una capa o recubrimiento sobre la superficie.

#### **6.4.1 TRATAMIENTOS QUE NO ALTERAN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE.**

Estos tratamientos son:

- Procesos de temple superficial, en los que se temple la superficie mediante láser, inducción, haz de electrones, etc. para endurecer la superficie y mejorar la resistencia al desgaste.
- Procesos de fusión superficial, se funde superficialmente el material mediante láser, haz de electrones etc. para modificar la microestructura de la superficie de forma que se mejora la dureza, la resistencia a la corrosión y al desgaste.
- Procesos mecánicos como shot peening o la deformación en frío, cuyo objetivo es aumentar la resistencia a fatiga de los materiales y la dureza además de relajar las tensiones que contribuyen a la corrosión.

#### **6.4.2 TRATAMIENTOS QUE MODIFICAN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE.**

Estos tratamientos son:

- Tratamientos termoquímicos de difusión: nitruración, nitrocarburation, cementación, boronizado, aluminizado, etc. en los que se modifica la superficie

del sustrato haciéndolo reaccionar con el elemento que se aporta, N, C, B, etc. , formando capas de un compuesto o de un intermetálico.

- **Implantación iónica:** técnica que consiste en el bombardeo de una superficie con partículas ionizadas de un material con energía suficiente como para que estas partículas penetren en el sustrato modificando sus propiedades superficialmente. Se puede alear la superficie con cualquier elemento, independientemente de criterios termodinámicos. El objetivo es mejorar las propiedades tribológicas, resistencia a la corrosión, propiedades ópticas, eléctricas, etc.
- **Aleación superficial con láser,** consiste en alear la superficie con otro elemento mediante difusión. La aleación obtenida tiene mejores características frente a la corrosión y al desgaste que la superficie sin proteger. También se emplea con fines estéticos.

#### **6.4.3 PROCESOS QUE FORMAN UNA CAPA O RECUBRIMIENTO SOBRE LA SUPERFICIE.**

Los procesos de modificación superficial de materiales que forman una capa independiente o recubrimiento se pueden clasificar según su modo de aplicación, esto es por vía seca o húmeda<sup>[93,94]</sup> .

##### **6.4.3.1 Vía Húmeda:**

Como procesos que forman un recubrimiento al aplicarse por vía húmeda pueden considerarse:

**6.4.3.1.1 Procesos electroquímicos;** en los que se deposita un metal mediante electrólisis, donde los componentes a recubrir se comportan como cátodos. Existen muchos procesos industriales para la deposición de Cr, Cu, Al, Cd, Zn, Sn, Pd, Pt Au, etc. a partir de soluciones apropiadas de las sales correspondientes. Tiene muchas aplicaciones, entre ellas la protección contra el desgaste y la corrosión, la función estética, etc.

**6.4.3.1.2 Procesos autocatalíticos o electroless;** Donde la deposición del metal se produce a partir de una reacción redox que no requiere corriente eléctrica. Se emplea principalmente para la deposición del Ni y en menor medida para el Cu, Au y algunas aleaciones. Sus mayores aplicaciones son antidesgaste y anticorrosión.

**6.4.3.1.3 Tratamientos de conversión;** Resultan en la formación de óxidos sobre la superficie del sustrato, con o sin aporte de otros elementos. Por ejemplo, el anodizado que consiste en oxidar la superficie de las aleaciones de aluminio o titanio mediante un proceso electroquímico para pasivarlas. El cromatado y el fosfatado resultan de la formación de óxidos protectores que también se emplean como imprimación para después aplicar pinturas protectivas.

**6.4.3.1.4 Recubrimientos orgánicos;** Como son las pinturas tradicionales a base de compuestos poliméricos que se aplican por rociado o brocha. Sus funciones son varias: pinturas anticorrosivas, de enmascaramientos, pinturas para la protección térmica, pinturas tribológicas, pinturas conductoras que evitan la acumulación de cargas estáticas, pinturas decorativas...etc.

**6.4.3.1.5 Procesos SOL-GEL;** Son muy económicos para depositar óxidos y materiales cerámicos. Se aplican mediante una solución coloidal de partículas de óxidos hidratados o hidróxidos denominada sol, que se aplica sobre el sustrato por inmersión o rociado. Dicho sol se deja secar y se transforma en un esqueleto sólido continuo que contiene un líquido atrapado denominado gel. Finalmente, mediante un tratamiento térmico el gel sinteriza dejando un recubrimiento sólido sobre la superficie. Prácticamente cualquier óxido puede ser depositado por este método.

**6.4.3.1.6 “Slurries”;** Son suspensiones de partículas metálicas en medio líquido, normalmente agua y un aglutinante inorgánico, que se aplican mediante inmersión, rociado o brocha. Los más comunes son de Al aunque también los hay de AlSi, Si, Cr y Ni. Su principal virtud es su fácil aplicación y su bajo coste.

**6.4.3.1.7 “Hot Dip”;** Consiste en introducir la pieza en un baño fundido del metal con el que se quiere recubrir. Se suele emplear para el Al, Zn (galvanizado) y aleaciones de estos dos metales.

#### **6.4.3.2 Vía Seca:**

Y como procesos de aplicación por vía seca pueden considerarse:

**6.4.3.2.1 CVD (Chemical Vapour Deposition);** Consiste en la deposición de un recubrimiento sobre una superficie calentada a partir de una reacción química en la fase gaseosa. Esta reacción química puede producirse bien por descomposición de una especie gaseosa en un sólido y un compuesto gaseoso, o bien por reacción entre dos o más especies formando también un depósito sólido y otra especie gaseosa. Existen varios procesos modificados como son la CVD asistida por plasma, por fotólisis, por precursores organometálicos, etc.

**6.4.3.2.2 PVD (Physical Vapour Deposition):** Consiste en la deposición de un recubrimiento a partir de un proceso físico en fase gaseosa. El recubrimiento se obtiene por la solidificación de los vapores obtenidos mediante métodos físicos. Estos métodos físicos son principalmente la evaporación, el plaquado iónico, el activado por un plasma, y también puede utilizarse el sputtering o pulverización catódica que consiste en bombardear la superficie del material a evaporar con iones de alta energía de un gas inerte que provocan la emisión de átomos o moléculas del material con el que se quiere recubrir.

**6.4.3.2.3 Proyección térmica:** Consiste en introducir un material en forma de alambre, barra, cordón o polvo en una pistola de proyección o antorcha que genera el calor necesario para fundir el material, bien mediante combustión o bien eléctricamente. En el calentamiento, los materiales cambian a un estado plástico o semilíquido, a la vez que son acelerados por un gas comprimido. El chorro de partículas se dirige hacia el sustrato, golpeando la superficie, y formando finas plaquitas que se adaptan y adhieren a las irregularidades de la superficie, superponiéndose y entrelazándose a medida que solidifican. Generalmente el espesor total de la capa se



genera en varias pasadas. Existen varias variantes: proyección térmica por llama, por alta velocidad, por denotación, por arco eléctrico, por plasma a presión atmosférica o reducida...etc. Es una técnica muy versátil que permite depositar materiales cerámicos-metálicos (cermets) e incluso algunos polímeros sobre prácticamente cualquier sustrato.

## **CAPÍTULO 7**

---

---

### **PINTURAS. RECUBRIMIENTOS SLURRY**

---

## 7.1 INTRODUCCIÓN

Las pinturas, desde un punto de vista técnico-económico, constituyen el método más adecuado para la protección de los materiales empleados en la construcción y en la industria<sup>[198]</sup>.

Una pintura líquida, considerada desde un punto de vista fisicoquímico, es un sistema disperso. Está constituida generalmente por sólidos finamente particulados y dispersados en un medio fluido denominado vehículo. Este último está basado en una sustancia filmógena o aglutinante, también llamada formadora de película o ligante, dispuesta en un solvente o mezcla solvente al cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes.

En el caso de las pinturas base solvente orgánico, el vehículo es una solución líquida (dispersión molecular del material polimérico) que rodea las partículas del pigmento dispersado en la pintura; durante el secado el sistema se hace más viscoso y el ligante fluye alrededor de las partículas durante casi toda esta etapa; se observa una significativa contracción volumétrica de la película.

Resulta oportuno mencionar que algunas pinturas líquidas están exentas de solventes ya que el propio material formador de película es líquido (bajo peso molecular). Los pigmentos se dispersan en ese medio fluido altamente viscoso. Las pinturas líquidas exentas de solventes se aplican con espátulas especiales sobre superficies que permanecen en contacto con productos alimenticios dado que no eliminan solventes contaminantes. La formación de la película exclusivamente involucra reacciones de curado entre los dos componentes del sistema.

El comportamiento en servicio de una pintura o de un sistema de pinturas depende esencialmente de las propiedades fisicoquímicas del o de los productos aplicados, de la compatibilidad entre las diferentes capas, de los espesores de película seca, de la naturaleza del sustrato y de las características del medio agresivo. Factores complementarios pero igualmente significativos son la preparación de la superficie, la forma de aplicación y las condiciones ambientales del secado/curado.

La aplicación de las pinturas se puede implementar por métodos diversos y en función de aquél seleccionado se define la calidad de la mano de obra, el control de las operaciones involucradas y la programación de las tareas. La formulación de las

pinturas, particularmente en lo referente a la composición de la mezcla solvente, depende en muchos casos del método de aplicación.

En resumen y en función de las diferentes definiciones, surge que los componentes fundamentales de una pintura son el material formador de película (también llamado aglutinante o ligante), los pigmentos, los aditivos y eventualmente la mezcla solvente (disolvente y diluyente).

La formulación de una pintura eficiente requiere conocer las propiedades intrínsecas de los diferentes componentes involucrados y además establecer las reacciones o interacciones que tienen lugar entre los mismos tanto durante la elaboración y almacenamiento del producto como en servicio luego de la aplicación sobre una superficie.

Las pinturas se aplican en capas delgadas sobre un soporte y tienen la propiedad de transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación de la mezcla solvente, y en algunos casos, además por transformaciones químicas de la sustancia formadora de película.

## **7.2 HISTORIA.**

Las primeras aplicaciones de la pintura fueron únicamente decorativas. La pintura sin aglutinante, formada por óxido férrico, se usaba en las creaciones artísticas rupestres hacia el milenio 15 a.C. Se conoce la existencia en Asia de algunos pigmentos, hechos de minerales, mezclas elaboradas y componentes orgánicos que se usaban en el año 6000 a.c.

Los antiguos egipcios, los griegos, los romanos, los incas y los antiguos mexicanos conocían el añil, un pigmento azul que se extrae de la misma planta. La goma arábiga, la clara de huevo, la gelatina y la cera de abeja fueron los primeros medios fluidos que se usaron con estos pigmentos.

Las lacas se emplearon en China para pintar edificios en el siglo II a.c. En Europa, el uso de la pintura como protección se inicia en el siglo XII d.C.

Aunque los romanos ya conocían el empleo del aceite de linaza como medio fluido para la pintura, los artistas sólo lo utilizaron a partir del siglo XV. El albayalde, un

pigmento blanco, tuvo una gran expansión durante el siglo XVII, y la pintura hecha con mezclas de pigmentos y medios fluidos se empezó a comercializar en el siglo XIX.

### 7.3 MATERIALES FORMADORES DE PELÍCULA

Los componentes fundamentales en un proceso industrial de fabricación de pinturas (ver figura 26), según una de las clasificaciones usualmente contempladas, son el los llamados aglutinante o ligante, los pigmentos, los aditivos y eventualmente la mezcla solvente (disolvente y diluyente)<sup>[199]</sup>.

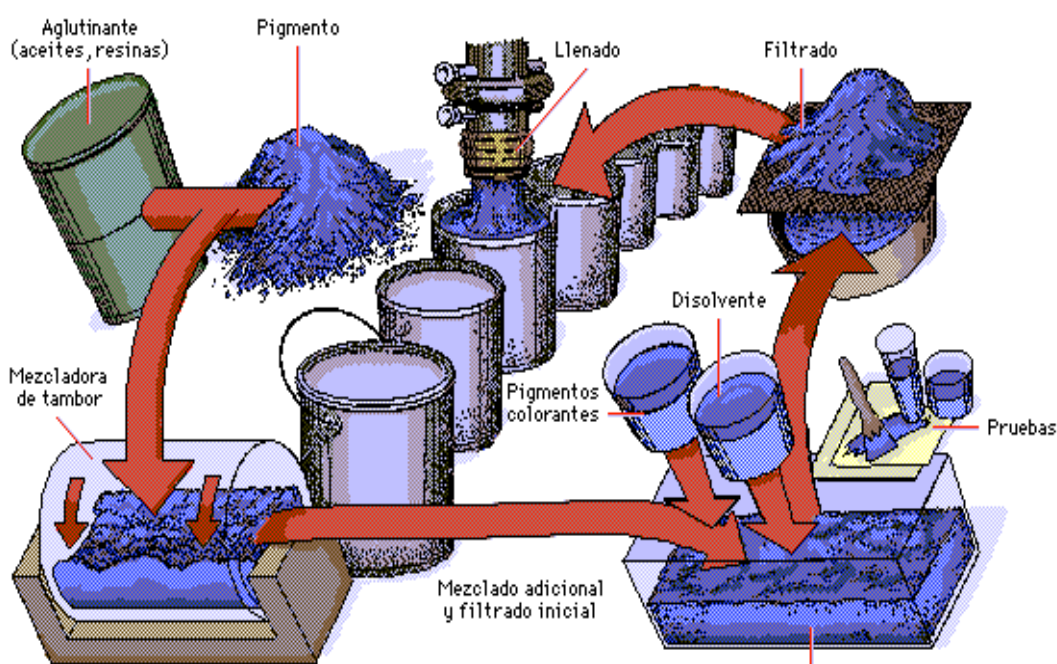


Fig. 26: Esquema de un proceso Industrial de Fabricación de Pinturas<sup>[197]</sup>.

#### 7.3.1 AGLUTINANTES.

La química de las pinturas está íntimamente ligada a las sustancias filmógenas, ya que constituyen el componente fundamental en la formulación para obtener productos con propiedades preestablecidas con el fin de satisfacer las condiciones que determinan el sustrato y el medio ambiente. Los materiales formadores de película, también llamados frecuentemente ligantes, son polímeros o bien prepolímeros que

forman una película cohesiva sobre un sustrato y que tienen como función aglutinar adecuadamente los pigmentos y extendedores luego del secado/curado.

El ligante o aglutinante se selecciona, desde un punto de vista técnico-económico, considerando fundamentalmente las características del sustrato (naturaleza química, estado de la superficie, etc.), la acción agresiva del medio de exposición (acidez o alcalinidad, radiación UV, etc.), las exigencias fisicomecánicas de la película (dureza, resistencia a la erosión y los impactos, etc.), los requerimientos de preparación de la superficie previos (grado de limpieza, rugosidad, etc.), las condiciones de aplicabilidad y secado/curado (humedad relativa, temperatura, viento, etc.) y la expectativa de comportamiento en servicio (vida útil con mínimo o nulo mantenimiento, costos de materiales y mano de obra involucrados, etc.).

Definido el material formador de película (uno o más ligantes) y como consecuencia directa la composición de la mezcla solvente en función del método de aplicación (pincel, rodillo, equipos con o sin aire comprimido, inmersión, etc.), se requiere la elección de los demás componentes (pigmentos, extendedores y aditivos) para finalmente formular el producto final (relación cuantitativa). En muchos casos, los equipos empleados para la elaboración de la pintura y la tecnología involucrada (forma y secuencia de incorporación de las materias primas, tiempos de procesamiento, viscosidad del sistema base, etc.) influyen significativamente sobre las propiedades tanto del material líquido como en forma de película delgada.

Los aglutinantes son constituyentes simples o mixtos, líquidos o sólidos, filmógenos y no volátiles que, por ser solubles generalmente en ciertos disolventes usuales, tienen la capacidad de formar película. Los materiales formadores de película, según su origen, pueden ser clasificados en naturales, naturales modificados y sintéticos.

### **7.3.2 PIGMENTOS.**

Los pigmentos<sup>[205]</sup> están constituidos por partículas pequeñas de sólidos finamente divididos, seleccionados para impartirle a la película propiedades específicas. En resumen, el pigmento es un material particulado ópticamente activo o no, que debe ser insoluble en el vehículo y además no reactivo químicamente con los restantes componentes del sistema.

Los pigmentos inorgánicos cumplen en general con este requisito en solventes orgánicos pero pueden contener sustancias solubles en medios acuosos y cierta inestabilidad en medios alejados de la neutralidad (valores de pH ácidos o alcalinos) lo que puede generar sangrado ("bleeding", partes solubles difunden hacia la capa aplicada sobre ella) o eflorescencia ("blooming", difusión y posterior cristalización de la parte soluble del pigmento sobre la superficie).

Los pigmentos orgánicos, en muchos casos, presentan cierta solubilidad en el solvente que puede conducir a las fallas antes mencionadas para pigmentos inorgánicos con algunos componentes solubles en su composición. Resulta oportuno establecer la diferencia entre pigmentos y colorantes. Estos últimos se disuelven en el vehículo y otorgan color; no tienen propiedades cubritivas. La composición química, la forma y el tamaño de las partículas, el poder cubritivo, etc., entre otras propiedades, permite clasificarlos de manera diferente.

Existen dos tipos de Pigmentos; Los llamados **Pigmentos Funcionales** que otorgan propiedades especiales tales como resistencia a la corrosión metálica (pigmentos inhibidores), a la incrustación biológica (biocidas), a la acción del fuego (ignífugos), etc. Estos pigmentos generalmente tienen elevado índice de refracción (poder cubriente) e imparten color. Y los **Pigmentos Extendedores** que en general, se utilizan como refuerzo para completar las propiedades de otros pigmentos y disminuir los costos. Estos materiales tienen un índice de refracción sensiblemente inferior al de los pigmentos funcionales (en realidad similar al de las resinas) y en consecuencia no mejoran el poder cubriente; tampoco inciden significativamente sobre el color. Además, modifican el brillo de manera significativa.

En función de lo anteriormente mencionado surge claramente la diferencia entre pintura y barniz. La primera es una dispersión homogénea de uno o varios pigmentos en un ligante, que se utiliza para decorar y/o proteger objetos con una película coloreada. Por su parte, el barniz es un producto no pigmentado (o bien con pigmentos extendedores en su composición), que extendido en forma de película delgada, permite observar el sustrato

### 7.3.3 ADITIVOS.

Particularmente los aditivos son componentes que se encuentran en un bajo nivel porcentual en la pintura, usualmente en valores inferiores al 2%. Sin embargo, influyen significativamente sobre muchas propiedades de la pintura al estado líquido y

también sobre la película seca. Los aditivos que se emplean en la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos son muy variados en lo referente a su naturaleza química, función específica, forma de incorporación al sistema disperso, etc.

Los tensioactivos, llamados también surfactantes, constituyen especies químicas de naturaleza o estructura polar-no polar, que se adsorben preferencialmente en la superficie de un líquido, en la interfase entre dos líquidos inmiscibles o bien entre un líquido y un sólido, formando generalmente una capa mono molecular; estos poseen la propiedad de disminuir la tensión interfasial favoreciendo el contacto entre las diferentes fases. Los agentes de superficie contienen en su molécula uno o varios grupos hidrofílicos (u oleofóbicos) que pueden ser de tipo iónico o no iónico, y además una estructura hidrocarbonada lipofílica (o hidrofóbica); como consecuencia de ello y desde el punto de vista fisicoquímico, se pone de manifiesto el carácter anfífilo de la especie (grupo hidrófobo cargado positivamente), ya que la porción hidrofílica de la molécula es soluble en líquidos polares mientras que el otro extremo lo es en los no polares.

#### **7.3.4 DISOLVENTES Y DILUYENTES.**

Los solventes y diluyentes usados en la formulación y fabricación de pinturas y recubrimientos de base no acuosa son compuestos orgánicos de bajo peso molecular. En general, los solventes deben ser volátiles bajo las condiciones particulares en que se forma la película. Sin embargo, también existen los reactivos, los que se definen como aquellos que producen una reacción química durante la formación de la película para convertirse en parte del ligante, perdiendo en consecuencia sus propiedades como solvente.

Estos materiales se pueden clasificar en compuestos hidrocarbonados y compuestos oxigenados. Los compuestos primeros incluyen tanto a los de tipo alifático como a los aromáticos; por su parte, los solventes oxigenados tienen un rango mucho más amplio en el sentido químico ya que abarcan éteres, cetonas, ésteres, éter-alcoholes y alcoholes simples.

La influencia de los solventes en las propiedades de las pinturas y sistemas de pinturas normalmente está subestimada. Así, un solvente solubiliza el material formador de película de una pintura o recubrimiento (material polimérico con un



eventual plastificante externo) formando una verdadera solución (dispersión molecular).

En cambio, los diluyentes se incorporan a las pinturas y revestimientos, entre otras cosas, para ajustar su viscosidad a los efectos de controlar la sedimentación de los pigmentos y extendedores en el envase, optimizar la posible penetración del producto en sustratos absorbentes, otorgar los requerimientos de aplicación según el método seleccionado, controlar el flujo de la pintura húmeda sobre el sustrato para obtener un filme con adecuadas características protectoras y decorativas (satisfactorio grado de nivelación, alta resistencia al escurrimiento en sustratos verticales, elevada adhesión, etc.) y regular el tiempo de secado al tacto y duro (proceso exclusivamente físico).

Además de lo anteriormente mencionado los solventes también modifican la tensión superficial y en consecuencia la interfase pigmento/vehículo, aspecto que incide en forma significativa sobre la eficiencia de la dispersión ya que compiten con el material formador de película y con los aditivos dispersantes por los espacios de adsorción en la superficie del pigmento, inciden sobre el brillo inicial de la película y finalmente, los solventes también pueden afectar las propiedades mecánicas de un film de pintura.

Esto último puede atribuirse a muchos factores; dependiendo del poder solvente del sistema puede permitir la alineación de las moléculas del material formador de película o bien también puede prevenirla.

Se concluye que resulta conveniente mencionar que raramente se utiliza solo un disolvente debido a que el doble requerimiento de solvencia y velocidad de evaporaciones buscadas entre las propiedades del mismo hace necesario frecuentemente la formulación de una mezcla solvente.

Las variables a considerar para la correcta la selección de la mezcla solvente son su solvencia o poder de disolución, la viscosidad, el punto de ebullición o el rango de ebullición, la velocidad de evaporación, el "flash point", la naturaleza química, el olor, la toxicidad, tensión superficial y obviamente el costo.

## 7.4 FORMACIÓN DE LA PELÍCULA

El proceso por el cual se forma la película está relacionado con el tipo de material resinoso empleado en la elaboración del ligante. El mecanismo puede ser de naturaleza estrictamente física y/o química<sup>[200,204]</sup>.

- **Secado.** Involucra el paso de la película de pintura líquida, en forma de capa delgada aplicada sobre un sustrato, al estado sólido por la evaporación de la mezcla solvente. Las propiedades fisicomecánicas de la película (flexibilidad, dureza, adhesión, etc.) dependen fundamentalmente del componente resinoso que conforma el ligante.

Composiciones que forman película exclusivamente por cambios físicos (evaporación de los disolventes y diluyentes) se las denomina termoplásticas. Estas películas no convertibles se caracterizan porque se re-disuelven en contacto con solventes similares a los empleados en la elaboración.

Las pinturas de naturaleza termoplástica exhiben en general un rápido secado. Además, el espesor final de la película tiene una relación directa con el contenido de sólidos en volumen del producto; se basan en materiales poliméricos de elevado peso molecular dado que las propiedades de la película seca en general son directamente proporcionales a este último. Sin embargo, el grado de polimerización está limitado por la solubilidad en las mezclas solventes usualmente empleadas en la industria de la pintura: se deben alcanzar adecuados contenidos de sólidos en volumen.

- **Curado.** La etapa de formación de la película sólida, adherente, elástica y de buena resistencia de algunas pinturas involucra, además de la evaporación de los solventes, reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente o con agentes que se incorporan a la formulación.

En resumen, el curado se define como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de peso molecular finito) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, infusible y de peso molecular infinito). Las pinturas que completan la formación de película a través de reacciones químicas (mecanismo combinado se secado/curado) se las denomina pinturas convertibles.

### **7.5 PROPIEDADES GENERALES DE UNA PELÍCULA DE PINTURA.**

Las pinturas protectoras deben presentar tolerancia a los defectos de preparación de superficies, facilidad de aplicación por métodos diversos, aptitud para un secado / curado adecuado y rápido en diferentes medios ambientales, cumplimentar las exigencias en servicio y fácil reparación de las zonas dañadas. Los aspectos económicos y ecológicos también resultan fundamentales. Entre las propiedades más reseñables encontramos<sup>[201,203]</sup>:

- Buena resistencia al agua y baja absorción.
- Resistencia a la transferencia al vapor de agua
- Resistencia al paso de iones.
- Resistencia a los fenómenos osmóticos.
- Resistencia a la intemperie.
- Resistencia a los agentes químicos.
- Elevada adhesión seca y húmeda de la película.
- Resistencia a la abrasión.
- Elasticidad o capacidad de elongación.
- Resistencia a las bacterias y hongos.

Y por último Resulta posible mencionar la resistencia a temperaturas extremas (hornos, etc.), a la radiación (plantas nucleares, etc.), a los esfuerzos mecánicos del medio (corte, tracción, compresión, etc. en estructuras enterradas), a la pérdida de adhesión en estructuras con protección catódica (desprendimiento de gas hidrógeno), etc.

### **7.6 OPERACIONES PREVIAS AL PINTADO.**

Estas operaciones son realmente trascendentes para alcanzar en servicio la performance estimada en ensayos de laboratorio o esperada según experiencias previas. La adquisición de las pinturas debe realizarse contemplando el lapso que transcurrirá antes de su aplicación con el fin de evitar un prolongado tiempo en el envase. El almacenamiento en el depósito debe realizarse en condiciones adecuadas, particularmente considerando la temperatura. En todos los casos, resulta conveniente

escribir en los envases la fecha de elaboración y/o de recepción para ser empleadas dentro del lapso mencionado en la especificación respectiva<sup>[202]</sup>.

### **7.6.1 HOMOGENEIZACIÓN.**

Las pinturas incorrectamente dispersadas o con pobre estabilidad de la dispersión generalmente muestran una significativa floculación de los pigmentos en el envase durante el almacenamiento. La consecuencia de la citada asociación de partículas es el fenómeno de sedimentación. La incorporación del sedimento constituye la operación denominada homogeneización. Los sedimentos blandos o esponjosos generalmente se redispersan por agitación manual con una espátula de dimensiones adecuadas. En el caso de los sedimentos duros resulta conveniente realizar una homogeneización mecánica mediante un agitador eléctrico con motor blindado o neumático.

### **7.6.2 VISCOSIDAD.**

La operación siguiente a la homogeneización es el ajuste de viscosidad; el grado de dilución depende del método de aplicación. Resulta oportuno remarcar que el diluyente debe ser el apropiado para cada composición y que se debe incorporar sólo la cantidad imprescindible para mejorar las condiciones de aplicación; una dilución excesiva disminuye el contenido de sólidos con la consiguiente reducción del espesor de película por capa y la posibilidad de generar escurrimiento en superficies verticales.

### **7.6.3 FILTRACIÓN.**

Finalizado el ajuste de viscosidad, resulta recomendable el filtrado mediante un tamiz o una tela de malla adecuada con el fin de separar todas aquellas partículas o impurezas generadoras de defectos en la capacidad protectora o decorativa de la película aplicada.

## **7.7 MÉTODOS DE APLICACIÓN.**

Los factores a considerar en lo referente a los productos a aplicar, se pueden clasificar en externos e intrínsecos. Entre los primeros se deben contemplar el tipo de sustrato, el tamaño de la estructura, la ubicación y aspectos relacionados con el

diseño. Por su parte, entre los intrínsecos resultan relevantes las propiedades de las pinturas y el sistema seleccionado.

Los métodos de aplicación incluyen los manuales, los procesos en gran escala y más recientemente los automatizados. Todos estos métodos son muy importantes y requieren una elevada habilidad y experiencia.

#### **7.7.1 PINCEL.**

Constituye el método más antiguo y su técnica es sólo sencilla desde un punto de vista aparente. La elección del pincel, en lo referente a la calidad y tamaño, debe considerar el tipo de estructura y la calidad del acabado deseado. Las variables de calidad de un pincel son el tipo de cerda (animal, vegetal o sintética), la longitud, la forma del corte de la punta de la fibra individual y del conjunto, la densidad y las propiedades fisicomecánicas, particularmente la flexibilidad. La selección adecuada del pincel permite cubrir con una capa, dependiendo del tipo de sustrato y su diseño, aproximadamente entre 8 y 15 metros cuadrado por hora.

#### **7.7.2 GUANTE.**

Se emplea para el pintado de superficies irregulares, tales como cañerías y ángulos agudos, o bien difícilmente accesibles requieren la elección de otro método más conveniente que el pincel. Así, por ejemplo, puede seleccionarse un guante aplicador cuyo empleo tiene una marcada similitud con un rodillo: se ubica pintura sobre él y se desplaza posteriormente sobre la superficie a pintar.

#### **7.7.3 RODILLO.**

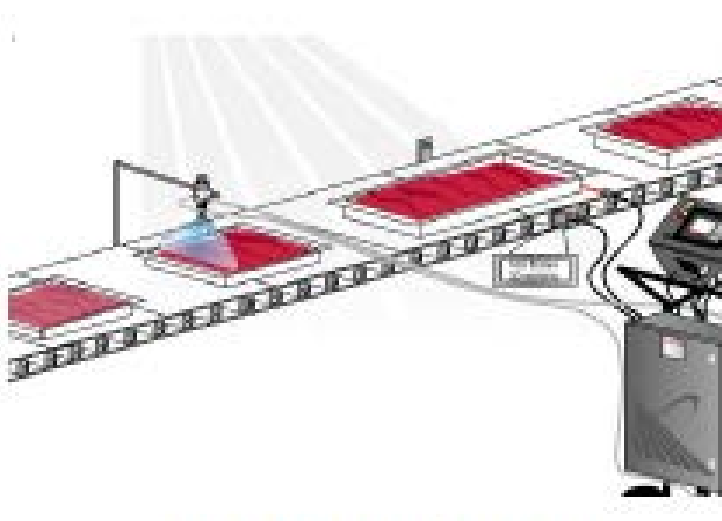
Es un método que se emplea para pintar sobre superficies de elevado tamaño, preferentemente no muy irregulares. La selección del rodillo en lo referente a su dimensión, al material y al largo de las fibras resulta esencial para realizar una correcta y eficiente aplicación. Los rodillos convencionales se sumergen en bandejas inclinadas a 40/45° y se desplazan varias veces por el escurridor para distribuir homogéneamente la pintura. El rendimiento en superficies grandes y lisas o al menos no muy irregulares oscila entre 20 y 50 m<sup>2</sup> por hora para cada capa.

#### 7.7.4 ESPÁTULA.

Se emplea para pinturas líquidas sin solvente (por ejemplo productos epoxídicos de doble envase); estos productos requieren de esta herramienta especial, de variadas dimensiones, para lograr el acceso particularmente al interior de tanques para almacenamiento de agua potable o envases de productos alimenticios.

#### 7.7.5 CORTINA.

Es un método muy empleado en la industria del mueble (puertas, revestimientos para paredes, etc.) y también para metales, papeles y cartones con una superficie plana. La pintura es generalmente aplicada sobre la pieza transportada en una cinta a través de una cortina (pulverización plana descendente) generada en un pico de ranura de ancho ajustable (ver figura 27); el excedente de la pintura se recoge en un recipiente colector dispuesto debajo de la pieza a pintar; la pintura es recirculada generalmente luego de un ajuste de viscosidad y un proceso de filtrado.

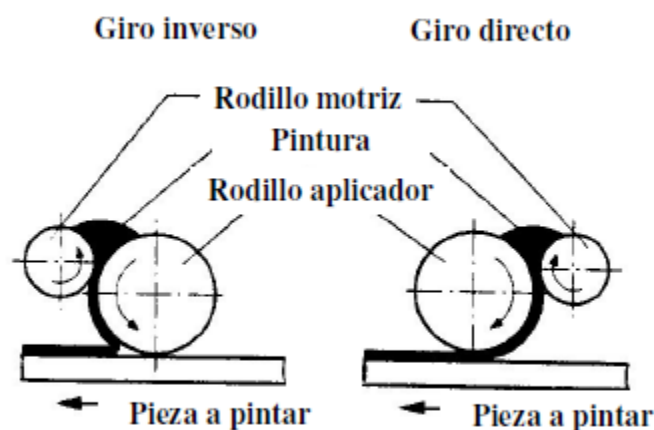


**Fig. 27: Esquema de un proceso Industrial de Fabricación de Pinturas.**

#### 7.7.6 RODILLOS ROTATORIOS.

Se emplean para el pintado de hojas metálicas, terciados, papel, cartón, etc. ya que el procedimiento resulta, de este modo, muy económico y rápido, (ver figura 28). Un rodillo cromado, que opera como alimentador de la pintura, transfiere a ésta sobre un segundo rodillo, de mayor diámetro que el anterior, revestido usualmente con un caucho y que hace las veces de aplicador; la distancia entre ambos rodillos (giran en sentido opuesto) permite regular la cantidad de pintura aplicada. El rodillo aplicador

transfiere la pintura sobre la pieza dispuesta tangencialmente en el plano horizontal inferior. Este método exhibe una elevada velocidad operativa, una reducida eliminación de solventes y una significativa eficiencia de la aplicación.



**Fig. 28: Rodillos Rotativos**

#### **7.7.7 INMERSIÓN.**

Es un método muy simple y se emplean para el pintado de pequeñas piezas de producción en serie. La inmersión convencional consiste en introducir la pieza absolutamente limpia en la pintura y retirarla inmediatamente. Especial cuidado en la velocidad de la inmersión/remoción del sustrato, sumado a una correcta (tipo y cantidad) de agentes tensioactivos, debe contemplarse para evitar la formación de burbujas generadoras de discontinuidades en la película. La técnica de inmersión requiere un exhaustivo control del contenido de sólidos debido a la continua vaporización de los solventes (agua o de naturaleza orgánica), una agitación constante para evitar la sedimentación de los pigmentos en productos de baja viscosidad y una regulación de la temperatura del baño para lograr una eficiente aplicación. La inmersión convencional requiere sólo una superficie de calidad moderada pero de volumen limitado y sin ángulos o bordes agudos; la velocidad del proceso es elevada y con baja eliminación de solventes; las pérdidas de pintura son muy reducidas. En general, la eficiencia de la aplicación es muy buena pero con espesores de película variables según la geometría de la pieza.

### 7.7.8 VACÍO.

Es un particular método que involucra la aplicación, en una cabina cerrada con presión reducida, por medio de un potente sifón de aire que arrastra la pintura, la atomiza y la hace ingresar desde abajo. La pintura líquida se deposita sobre la pieza, la que frecuentemente es desplazada sobre una cinta que le otorga el carácter de método continuo. Este método es adecuado para barras y perfiles de pequeña sección transversal para permitir su ingreso a través de pequeñas aberturas y evitar una fácil despresurización de la cabina. Se debe controlar la temperatura de las piezas para facilitar la condensación sobre la superficie; éstas, preferentemente, no deben presentar muchas irregularidades. La aplicación es rápida y técnico-económicamente aceptable.

### 7.7.9 ELECTRODEPOSICIÓN.

Involucra un proceso de inmersión con el paso de corriente continua para coagular el ligante y consecuentemente depositar la película de pintura sobre la pieza eléctricamente conductora (ver figura 29). La electrodeposición puede ser anódica o bien catódica, según la pieza se conecte al polo positivo o negativo de la FEM (fuerza electromotriz) externa. La electrodeposición catódica reemplazó a la anódica por presentar significativas ventajas comparativas:

- Espesor de película más uniforme independientemente de la geometría de la pieza, debido a una satisfactoria y homogénea distribución de las líneas de campo eléctrico (“throwing power”).
- Mayor capacidad anticorrosiva derivada de la propiedad antes mencionada.
- Menor consumo de energía eléctrica.

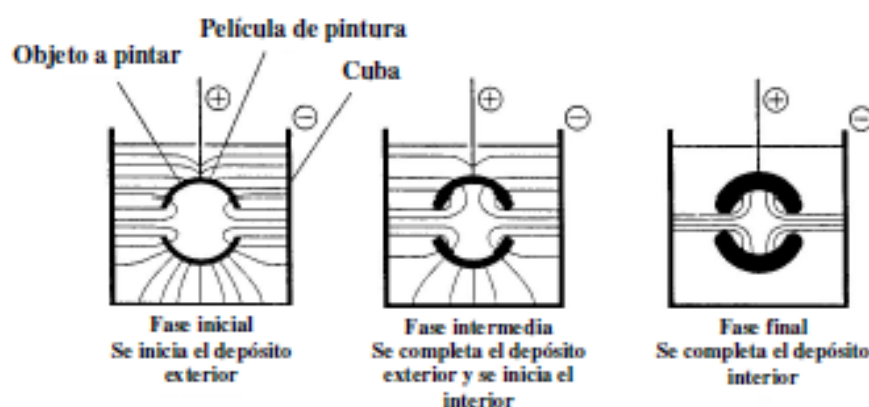
Las piezas, previo a la aplicación de la pintura por electrodeposición, son generalmente pretratadas con fosfatizantes alcalinos; estos últimos generalmente se seleccionan de hierro en el caso anódico y de zinc para el posterior proceso catódico. Los ligantes para formular pinturas susceptibles de ser aplicadas por electrodeposición dependen de la naturaleza de este proceso:

- Anódico: poliacrilatos, poliésteres, ésteres epoxídicos y polibutadienos.
- Catódico: aductos amino-epoxi y poliacrilatos.



La naturaleza de la modificación del ligante es de primordial importancia para permitir su solubilización en agua y su posterior deposición; contienen en todos los casos bajos niveles de solventes orgánicos.

La planta de electrodeposición consiste en un tanque para la inmersión provisto de electrodos y una fuente externa de corriente continua; debe estar provisto de un sistema de agitación adecuado. Consta además de circuitos diseñados para mantener la concentración de los componentes activos, la pureza (generalmente por ultrafiltración) y la temperatura (por ejemplo entre 27 y 28 °C para el proceso catódico) ya que el baño puede calentarse por el pasaje de la corriente. Un sistema de enjuague de la pieza, luego de finalizada la electrodeposición, y un mecanismo de transporte complementan la ingeniería básica.



**Fig. 29: Etapas de una Electrodeposición.**

#### 7.7.10 PULVERIZACIÓN POR PISTOLA.

Permite una aplicación con alto rendimiento, tanto de pinturas que forman película por evaporación de la mezcla solvente (inclusive de secado rápido sin los inconvenientes que presentan el pincel y el rodillo) como de productos que lo hacen por reacción química. La pulverización puede realizarse a través de pistola de alto volumen y baja presión (HVLP) o pistolas sin aire comprimido (“airless spray”). Los productos que se aplican con pistolas (HVLP) requieren generalmente una dilución previa; permiten alcanzar espesores de película máxima de 10-15 mm por capa. Las pinturas aplicables con sistema “airless” son especialmente formuladas; los espesores de película son sensiblemente mayores que los anteriores, con un máximo por capa de entre 80 y 150 mm.

Las pistolas convencionales para pulverización HVLP, también llamadas aerográficas emplean aire comprimido para pulverizar la pintura y transportarla sobre la superficie del objeto. Este método es ampliamente usado ya que exhibe muchas ventajas:

El atomizado de la pistola, produce el arrastre de la pintura por acción de una corriente de aire; en consecuencia, la relación cuantitativa entre la pintura y el aire es una variable significativa ya que influye sobre la calidad de la aplicación. El caudal de pintura a pulverizar a través de la boquilla de la pistola se regula con la viscosidad de la pintura medida a elevada velocidad de corte, con el diámetro del orificio de salida de la boquilla, con la presión de aire y con la posición de la aguja que controla la relación pintura/aire. El abanico de la mezcla pulverizada se ajusta por medio de un tornillo. La pulverización de la pintura se puede producir por mezclado interno o externo del sistema pintura/aire, es decir en el propio cuerpo de la pistola o fuera de ella, respectivamente.

Los sistemas de alimentación de la pintura hasta la pistola son básicamente tres:

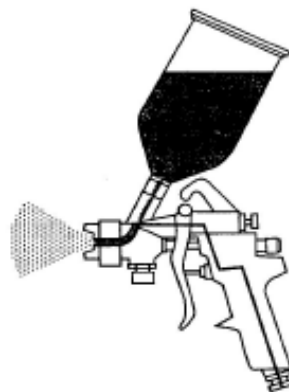
- Succión: el recipiente está dispuesto en la parte inferior
- Gravedad: el reservorio se ubica arriba del atomizador
- Presión: la pintura es forzada a transferirse desde el recipiente al cabezal de la pistola por la presión que ejerce el aire sobre la superficie libre de la pintura

En el sistema de alimentación por succión, el producto es arrastrado por el vacío que produce la corriente de aire, se mezcla y se atomiza (ver figura 30). Esta pistola se emplea para productos de baja viscosidad (100-120 cp.), medida a elevada velocidad de corte). Generalmente el fabricante adjunta una tabla con las variables a considerar para seleccionar adecuadamente la boquilla.



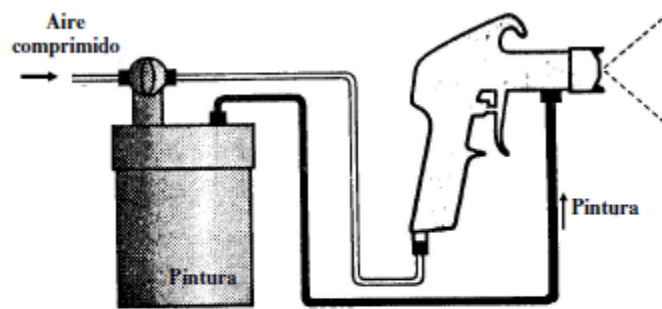
**Fig. 30: Alimentación por Succión.**

La alimentación por gravedad (ver figura 31) es, como su nombre lo indica, por acción gravitatoria; este tipo de pistola se selecciona para productos de viscosidad media y media/baja (aproximadamente hasta 300 cp. determinada a elevada velocidad de cizallamiento). Las boquillas también se seleccionan de tablas provistas por el fabricante según las características operativas deseadas.



**Fig. 31: Alimentación por Gravedad.**

En la alimentación por presión, el aire comprimido actúa sobre la superficie libre de la pintura almacenada en un recipiente de gran capacidad ubicado a cierta distancia (ver figura 32); la transferencia se realiza a través de una manguera hasta la pistola. La atomización tiene lugar por acción de una corriente de aire independiente en una boquilla de mezclado externo; se pueden aplicar productos de elevada viscosidad y es adecuado para grandes superficies.



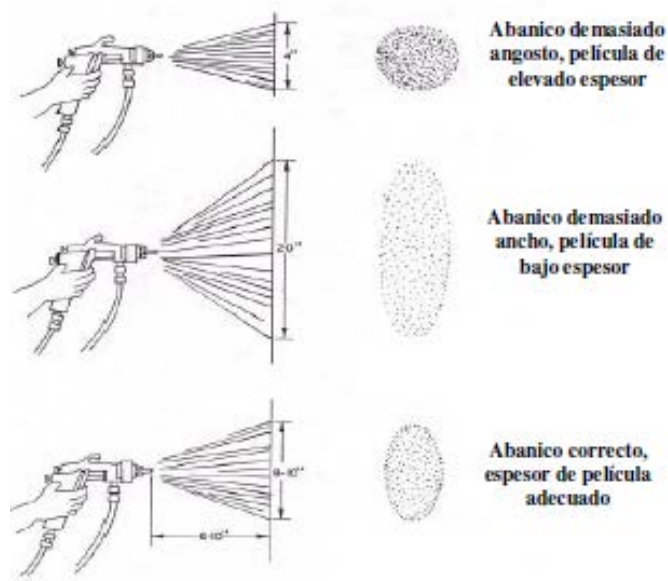
**Fig. 32: Alimentación por Presión.**

Las boquillas también se seleccionan de tablas provistas por el fabricante. En el proceso de pintado a alta presión con pistola tipo “airless” la atomización ocurre sin aire: la pintura es forzada a alta presión (usualmente entre 200 y 400 bar; en forma muy puntual puede llegar a las 600 bar) a pasar a través de un pico de pequeño diámetro (0,5 a 1,0 mm).

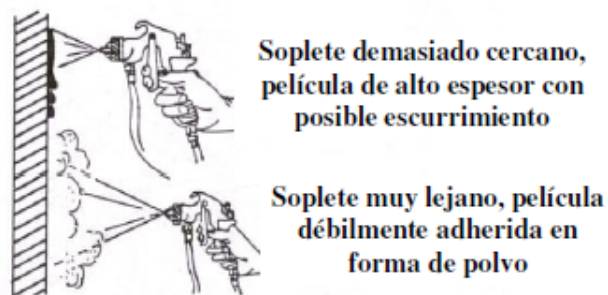
La elevada velocidad y la extrema turbulencia generan un chorro de pintura que es atomizado apenas abandona el pico de la pistola.

## 7.8 TÉCNICAS DE APLICACIÓN.

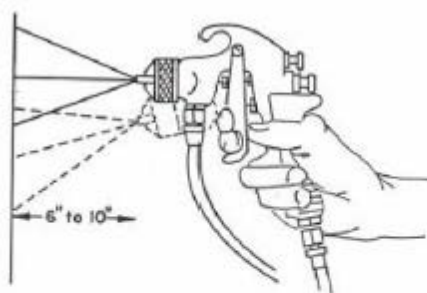
Las técnicas de aplicación influyen significativamente sobre las características finales de la película obtenida (ver figuras 33 a 35) y en consecuencia sobre su comportamiento en servicio. Las reglas del arte se observan a continuación:



**Fig. 33: Abertura del Abanico.**



**Fig. 34: Distancia de la Pistola.**



**Fig. 35: Posición de la Pistola.**

## 7.9 RECUBRIMIENTOS SLURRY.

Como ya sabemos, las pinturas son suspensiones compuestas fundamentalmente por pigmentos orgánicos o inorgánicos, un vehículo fijo que junto a los pigmentos permanecen una vez seca la mezcla, y disolventes (o vehículos volátiles) cuyo único objeto es el de permitir la aplicación de la pintura, por último pueda llevar distintos aditivos para mejorar sus propiedades.

Un caso particular de las pinturas, que se conocen como "slurries" son aquellas en las que el pigmento está constituido por partículas metálicas o cerámicas en suspensión en sistema de aglutinante-solvente que permite su aplicación sobre el material base mediante pintado manual (pincel), inmersión y pistola aerográfica "spray" con sus respectivos secados y curados. Después de su aplicación, es necesaria la realización del apropiado tratamiento térmico en atmósfera protectora, buscando la formación de las fases intermetálicas apropiadas a su aplicación final.

Las principales ventajas de la aplicación de recubrimientos tipo "slurries" es sin duda alguna el bajo coste y su facilidad de aplicación con técnicas ampliamente usadas en la industria para la aplicación de pinturas comerciales.

Las matrices de este tipo de slurries, generalmente de bases fosfato, se consolidan, o curan, por la acción de los enlaces de Hidrógeno que se producen entre los oxígeno de los fosfatos, y los protones de sus formas protonadas. Por ello es necesario bajar el pH a acideces elevadas ( $\text{pH}=1-2$ ), para tener la suficiente cantidad de este tipo de interacciones, ya que no se produce un curado tipo polimerización, donde se produce un enlace, sino interacciones por enlace de hidrógeno. También se puede añadir el ácido ortofosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para aumentar esa fuerza protónica y para formar capa seca con él.

Debido a esta acidez, estamos en la obligación de pasivar el aluminio para que no reaccione con la mezcla ya que, aunque el aluminio es anfótero, es decir que reacciona en medio ácido y básico, la cinética en ácido es muchísimo mayor.

Para pasivar el aluminio se suele introducir en la mezcla el ácido crómico, o dicromato (suele usarse más en esta forma), se trata pues de un proceso electrolítico de pasivación del aluminio en el medio ácido de la matriz del slurry.

Este tipo de pinturas aplicadas mediante pincel o pistola aerográfica muestran una buena alternativa a la protección de materiales para alta temperatura. Sin embargo como todo proceso, hay inconvenientes relacionados con la fragilización por hidrógeno, rugosidad de la superficie, adhesión, etc. Además, la mayoría de las pinturas comerciales al agua, contienen en su formulación  $\text{Cr}^{+VI}$  procedente de un estado de oxidación +6 (o VI) en el ácido crómico, el cual es un fuerte agente oxidante y corrosivo.

## **CAPÍTULO 8**

---

---

### **PROYECCIÓN TÉRMICA**

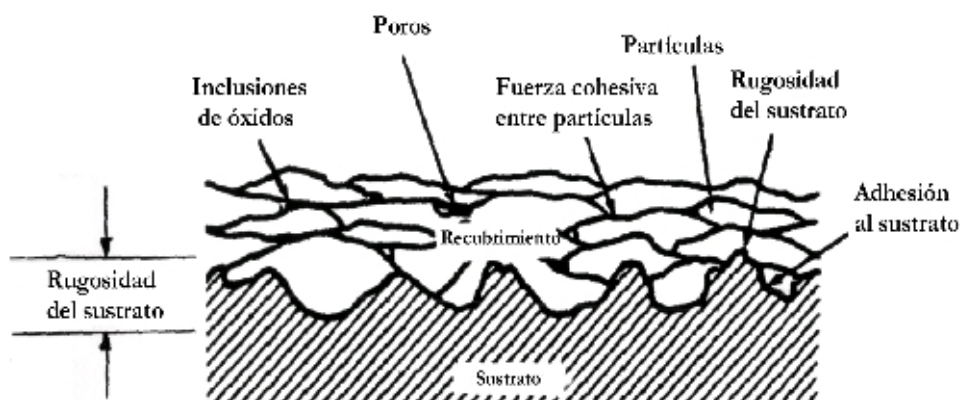
---



## 8. LA PROYECCIÓN TÉRMICA.

La proyección térmica es un conjunto de procesos en los que materiales metálicos o no metálicos, en estado líquido o semilíquido, son depositados sobre un sustrato para formar un depósito de proyección.

El material para recubrir puede estar en forma de alambre, barra, cordón o polvo. La pistola de proyección térmica, o antorcha, genera el calor necesario para fundir el material, bien mediante combustión o bien eléctricamente. En el calentamiento, los materiales cambian a un estado plástico o líquido, a la vez que son acelerados por un gas comprimido. El chorro de partículas es conducido hacia el sustrato, éstas golpean la superficie, se aplastan y forman finas plaquitas que se adaptan y adhieren a las irregularidades de la superficie, superponiéndose y entrelazándose a medida que solidifican. Generalmente el espesor total de la capa se genera en varias pasadas.



**Figura 36. Depósito realizado mediante proyección térmica**

Los materiales que se pueden proyectar son: metales, óxidos, cermets (cerámicos metálicos), compuestos intermetálicos, cerámicos, algunos plásticos orgánicos y ciertos cristales dependiendo del proceso de proyección<sup>[95]</sup>.

El mecanismo de enlace de las partículas con el sustrato es debido principalmente al anclaje mecánico de las partículas producido a expensas de la rugosidad de la superficie. Por ello, casi todos los procesos de proyección térmica requieren una cierta rugosidad superficial en el sustrato para asegurar la adherencia del recubrimiento. Aparte del enlace físico indicado es también muy importante el enlace químico que se ve favorecido cuando, debido a la elevada velocidad de impacto de las partículas, se rompe algún tipo de película o capa, tanto del material

proyectado como del sustrato. Un calentamiento previo del sustrato favorece la interdifusión de los elementos de la capa y del sustrato, con lo que se mejora la adherencia por efecto químico del enlace.

Si la superficie del sustrato está extremadamente limpia y no se produce un grado de oxidación significativo durante el proceso de deposición, aparecen interacciones de Van der Waals entre el recubrimiento y el sustrato.

### **8.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA.**

Las principales ventajas de la proyección térmica son:

- El amplio rango de materiales que pueden ser proyectados, casi cualquier material puede ser depositado, solamente ha de fundir sin descomponerse.
- Se puede proyectar un material sobre un sustrato sin calentar el sustrato excesivamente. Así se puede proyectar materiales con alto punto de fusión sin por ello modificar las propiedades del sustrato y causar distorsión térmica.
- Se pueden reparar y recargar recubrimientos desgastados o dañados sin cambiar las propiedades o las dimensiones de la pieza.
- La composición química del recubrimiento es prácticamente la misma que la del material de partida. El uso de gases inertes impide en gran medida las transformaciones químicas.
- En la proyección térmica por plasma a bajas presiones, en la proyección por detonación y en la de llama de alta velocidad se obtienen recubrimientos libres de oxidación y con elevada densidad y adherencia.

La principal desventaja de estos procesos tiene que ver con las dimensiones del sustrato, éstas están limitadas: no se pueden proyectar zonas muy pequeñas y muy profundas, donde no llegue la antorcha de proyección. La antorcha sólo recubre las caras vistas y taladros o partes interiores que sean accesibles.

## 8.2 APLICACIONES DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA.

Las aplicaciones de los procesos de proyección térmica son muy variadas debido a la posibilidad de emplear distintos materiales, así como diferentes sustratos, además de los diferentes métodos de proyección térmica. Entre las aplicaciones más importantes están:

- Protección contra el desgaste: es una de las más importantes aplicaciones de estos recubrimientos. Son empleados para proteger superficies de todo tipo de desgaste, incluido el abrasivo, erosivo y adhesivo. Los materiales empleados comprenden desde los materiales blandos a las aleaciones metálicas duras, los materiales cerámicos - metálico (cermet) y los óxidos. Los materiales más comunes son: aceros de alto contenido en C, carburos y óxidos metálicos<sup>[96]</sup>. Generalmente la resistencia al desgaste de los recubrimientos aumenta con su densidad y fuerza cohesiva, por lo que los procesos con altas velocidades de proyección como la proyección térmica por llama de alta velocidad, la proyección térmica por detonación y la proyección térmica por plasma en baja presión producen recubrimientos con la mayor resistencia al desgaste para una composición dada.
- Recubrimientos lubricantes sólidos: se emplean en aquellos mecanismos que por razones temperatura o presión de contaminación o, como por ejemplo en vacío volatilización, no se puedan emplear lubricantes líquidos. Los recubrimientos actúan como lubricantes sólidos y se emplean materiales con bajos coeficientes de fricción.
- Protección contra la corrosión y la oxidación: se emplean materiales como el Al o el Zn para formar una capa de protección anódica que proteja al sustrato. También se emplean materiales como el NiCr, NiAl, MCrAlY (M se refiere a Ni, Co y Fe o una combinación de ellos)<sup>[216,217,218,221]</sup> que forman una barrera contra la oxidación y la corrosión. El recubrimiento debe ser denso y homogéneo para impedir el paso del agente agresivo.
- Barrera térmica: tiene como finalidad aislar térmicamente a los componentes metálicos. Se reduce la temperatura a la que se somete el metal respecto del exterior, sobre 100 °C, y los requerimientos de refrigeración, también sirven

para disipar calor como superficies conductoras o emisores térmicos. Sobre todo se emplean los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma, ya que deposita materiales metálicos refractarios como W, Nb, Ta, Mo y óxidos como  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ , todos ellos con alto punto de fusión.

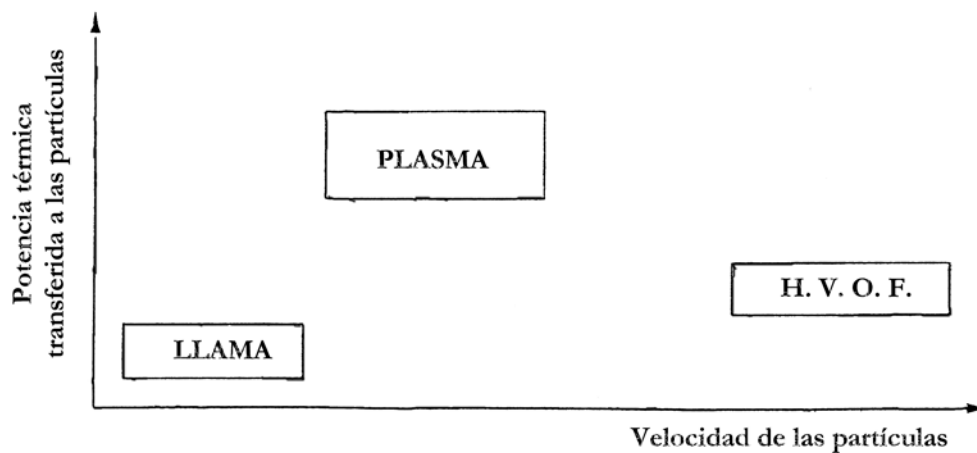
- Recarga dimensional de piezas fuera de tolerancias y de recubrimientos desgastados.
- Aplicaciones eléctricas: se emplean recubrimientos metálicos o de cermet como conductores eléctricos, cuando se requiere además resistencia al desgaste. Por el contrario los recubrimientos de óxidos se emplean como aislantes eléctricos. Para la fabricación de termopares de alta temperatura y electroelongómetros.
- Otras aplicaciones: la proyección térmica es una solución para aquellos materiales que siendo idóneos para una aplicación no cumplen con las condiciones de entorno y necesitan una modificación superficial. Se obtienen recubrimientos cerámicos en general, recubrimientos abrasivos, como moderadores nucleares, superficies catalíticas, etc.

### 8.3 TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA.

Los diferentes procesos de proyección térmica se distinguen según los materiales a proyectar, el método de calentamiento y el método empleado para proyectar los materiales<sup>[95]</sup>.

Todos los métodos de proyección térmica emplean como vector cinético un gas, frecuentemente el que más calor transmita para que sirva también de vector calorífico. Según el método empleado, el balance entre energía calorífica y cinética puede variar dentro de grandes proporciones, lo que da lugar a resultados y propiedades diferentes.

Las temperaturas elevadas, por ejemplo, facilitan las transferencias térmicas y permiten fundir prácticamente todo el material, pero conducen igualmente a fenómenos de descomposición, de vaporización y de fragmentación en el impacto.



**Figura 37. Esquema termocinético de algunos tipos de proyección térmica<sup>2</sup>.**

Se pueden clasificar en dos grandes grupos, según la forma en que se genera el calor:

- Por combustión:
  - a) proyección térmica por llama
  - b) proyección térmica por detonación
  - c) proyección térmica por llama de alta velocidad
- Eléctricamente:
  - a) proyección térmica por arco eléctrico
  - b) proyección térmica por plasma

### **8.3.1 PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA.**

La energía térmica se obtiene por un proceso de combustión. Los gases empleados son: acetileno, propano, metil acetileno, propadieno e hidrógeno. Según sean las propiedades del recubrimiento a obtener se empleará una combinación de gases u otra. El material para depositar puede estar en forma de barra, alambre o polvo. Y puede ser cualquier material que no sublime y tenga un punto de fusión menor de aproximadamente 3000 K, que es la temperatura típica de una combustión<sup>[95]</sup>.

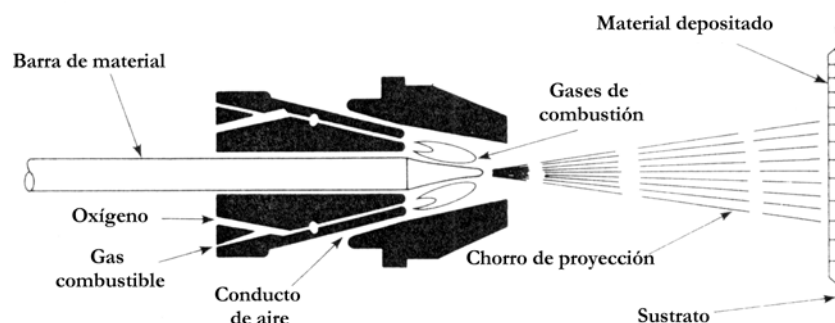
Las temperaturas de la llama y las características dependen de la relación de oxígeno y el gas combustible y la presión.

La energía cinética se obtiene mediante un aire comprimido que arrastra al material fundido.

En relación con otros procesos de proyección térmica, los recubrimientos proyectados por llama producen recubrimientos con bajas fuerzas de enlace, mayor porosidad, un estrecho rango de temperaturas de trabajo y mayor transferencia de calor al sustrato.

La proyección por llama se caracteriza por su alta eficiencia de deposición, relación entre la cantidad de material suministrado y la cantidad de material depositado, y fácil manejo. Una ventaja de este método de proyección es la posibilidad de utilizar esta técnica “in situ”, ya que existen equipos portátiles.

Generalmente se emplea este proceso para la recarga de piezas desgastadas o fuera de tolerancias<sup>[97]</sup>.



**Figura 38. Esquema de funcionamiento de una pistola de proyección térmica por llama**

### 8.3.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR DETONACIÓN.

La pistola o cañón de proyección contiene una cámara dentro de la cual se inyecta cierta cantidad de polvo. En la cámara existe una atmósfera de acetileno y oxígeno en proporciones que permiten la detonación. Esta mezcla es seguidamente insuflada por una bujía. La onda creada se desplaza a velocidad supersónica, e

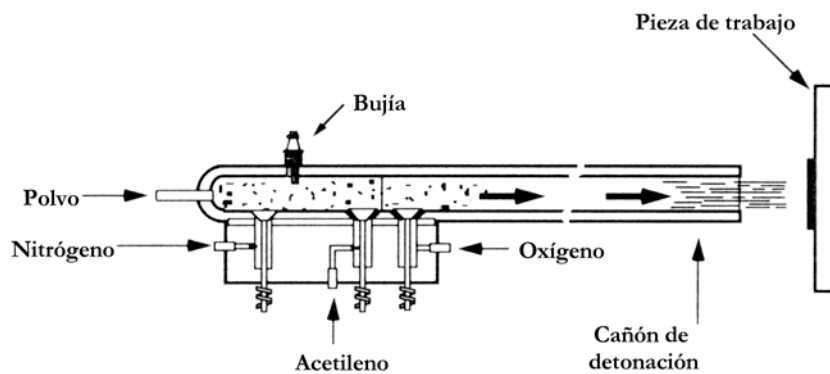
incluso hipersónica, y el calor creado permite calentar el polvo hasta temperaturas próximas a su punto de fusión, a la vez que las acelera y las propulsa hacia el sustrato.

Con un barrido de nitrógeno se evacúan los gases quemados y se produce el siguiente ciclo de detonación. Este sistema tiene una cadencia de 8 - 12 detonaciones por segundo. La capa se obtiene por superposición de las láminas de material que se producen en cada detonación.

Los recubrimientos obtenidos tienen altas fuerzas de enlace y baja porosidad, menos del 2 %.

Es necesario un cuidadoso control de los gases ya que provocan oxidación en el material. Las altas velocidades, y por tanto las altas energías cinéticas de las partículas, dan lugar a recubrimientos con esfuerzos de compresión residuales. Esto es muy importante respecto a las limitaciones de espesor de la capa y el efecto del recubrimiento en la mejora del comportamiento a fatiga del sustrato.

El límite de temperaturas para el empleo de los materiales está en 3000 K.



**Figura 39. Esquema de funcionamiento de un cañón de detonación**

Actualmente esta técnica está prácticamente en desuso.

### **8.3.3 PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA DE ALTA VELOCIDAD.**

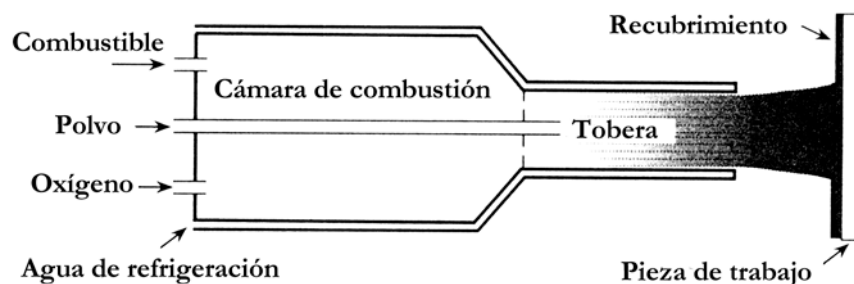
También se conoce como HVOF, High Velocity Oxyfuel. En este caso en la cámara se mezclan un gas combustible (acetileno, propano, propileno, hidrógeno,

etc.) y oxígeno o aire. También puede usarse keroseno líquido con aire como comburente. Los gases combustibles fluyen por un sistema de sifón donde son mezclados con el oxígeno. Los gases mezclados son eyectados desde la antorcha y la ignición se produce externamente. Son estos gases, propulsados a alta velocidad, los que producen las características ondas de choque que dan lugar a formas de pequeños diamantes en la llama. Los gases prendidos forman una configuración de llama circular que rodea al chorro de partículas produciendo un calentamiento uniforme de éstas<sup>[98]</sup>.

El material para proyectar se emplea en forma de polvo. Los productos de la combustión se expanden a través de una tobera donde los gases alcanzan velocidades supersónicas e incluso hipersónicas. El polvo es introducido en la cámara donde es calentado y acelerado, alcanzando velocidades superiores a los 550 m/s<sup>3</sup> (1300 m/s<sup>4</sup> para la antorcha Diamond Jet). El polvo está expuesto a los productos de la combustión, por lo que puede dar lugar a una oxidación significativa de estos durante su calentamiento.

Los recubrimientos obtenidos suelen ser de alta densidad con altas fuerzas de enlace y baja porosidad, menos del 2 %. Los espesores suelen ser de entre 0.05 y 0.5 mm<sup>3</sup>, que es el espesor típico que se obtiene mediante estos métodos, aunque pueden ser mayores, hasta 1 mm. Se producen sobre todo recubrimientos de materiales metálicos y cermets con un límite de temperaturas para el empleo de los materiales en torno a 3000 K<sup>[97,98]</sup>.

Los recubrimientos obtenidos mediante este método de proyección se emplean sobre todo para aplicaciones antidesgaste y protectores frente a la erosión-corrosión.

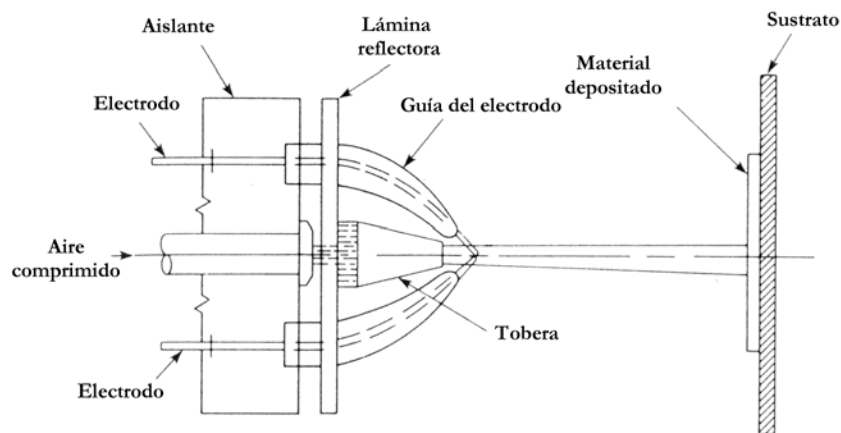


**Figura 40: Esquema del sistema de proyección por llama de alta velocidad**



### 8.3.4 PROYECCIÓN TÉRMICA POR ARCO ELÉCTRICO.

Este proceso se diferencia de los demás en que no emplea una fuente de calor externa, llama o plasma inducido eléctricamente. La fuente de calor es interna: dos alambres conductores cargados eléctricamente, del material a proyectar, se alimentan de forma que cuando se cruzan salta un arco eléctrico entre ellos. El material fundido en las puntas de los alambres es atomizado y propulsado sobre el sustrato por una corriente de aire comprimido u otro gas.



**Figura 41. Esquema del método de proyección térmica por arco eléctrico**

La proyección por arco eléctrico tiene ventajas sobre los procesos de proyección por llama. En general exhiben mayores fuerzas de enlace. Para algunas aleaciones de níquel se han logrado deposiciones de  $55 \text{ kg./h}^3$ . El calentamiento del sustrato es menor que en proyección por llama debido principalmente a que no hay ninguna llama en contacto con el sustrato.

En general los costes operativos son menores que en otros procesos de proyección térmica. Los requisitos de potencia eléctrica son bajos y salvo excepciones no es necesario Ar, que es un gas caro. Normalmente se emplean alambres de material dúctil y conductor de la electricidad.

Se emplean en aplicaciones de gran volumen y bajo coste como recubrimientos de Zn anticorrosivos<sup>3</sup>. Existe la posibilidad de transportar esta técnica en equipos portátiles y proyectar “in situ”.

Tiene una limitación, y es que sólo se pueden proyectar materiales eléctricamente conductores, aunque en la actualidad se estudia la posibilidad de proyectar con cordones, en vez de con alambres, en cuyo interior se sitúa el material a proyectar y en el exterior, como una funda, un material conductor que se evapora durante la proyección.

### **8.3.5 PROYECCIÓN TÉRMICA POR PLASMA.**

También se conoce como PS, Plasma Spraying. En este proceso se emplea un chorro de plasma para calentar el material que se va a depositar, hasta su estado fundido o semifundido. El material alimentado, en forma de polvo, es arrastrado por un gas portador hasta el punto de inyección en la parte interior o exterior de la boca de la antorcha. Una antorcha de plasma puede ser descrita como dos electrodos unidos por un arco eléctrico que se transmite en un gas que circula entre el ánodo, generalmente de cobre, polo positivo, y el cátodo de Wolframio, polo negativo<sup>[99]</sup>. También se puede obtener el plasma mediante inducción electromagnética.

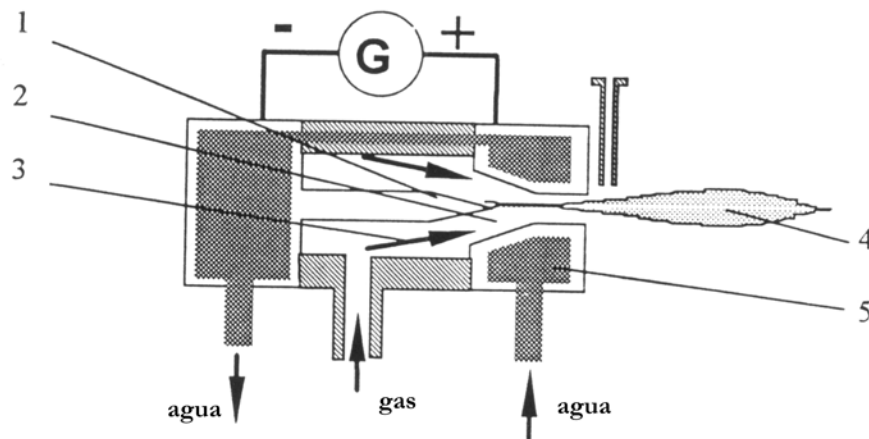
Este proceso puede realizarse en aire o en atmósfera controlada, vacío o baja presión. Ofrece muchas posibilidades en cuanto a los materiales que pueden ser proyectados, metálicos o cerámicos, como en cuanto al tipo de proceso utilizable, se puede proyectar en atmósfera normal (APS: Air Plasma Spraying) que es más económico, en vacío (VPS: Vacuum Plasma Spraying) o en baja presión (LPPS: Low Pressure Plasma Spraying) para aquellos materiales sensibles a la oxidación, como algunos materiales refractarios.

Se inyecta un gas inerte o semi-inerte en un espacio anular situado entre un cátodo de metal refractario y un ánodo generalmente de cobre. Un arco salta entre los dos electrodos, que son refrigerados. Este arco produce la ionización del gas, los átomos de gas pierden sus electrones a altas temperaturas y se convierten en iones cargados positivamente. Los electrones se mueven a gran velocidad hacia el ánodo y los iones positivos hacia el cátodo.

En su camino los electrones y los átomos colisionan con otros átomos de gas neutros y moléculas, así, el arco eléctrico convierte continuamente el gas en iones positivos y electrones de alta energía, que es lo que se conoce como plasma.

La mayoría de la potencia suministrada es consumida por los electrones libres en el plasma, el movimiento opuesto de los iones positivos y los electrones causa colisiones en las que los electrones ceden su energía a estos. De esta forma la energía cinética de los electrones se convierte en energía térmica.

En el plasma se pueden alcanzar altas temperaturas, mayores de 20000 K<sup>[99]</sup>. Es este súbito aumento de temperatura del gas ionizado lo que le hace expandirse, y al estar confinado en una tobera, aumenta mucho la velocidad de la columna de plasma, de tal manera que cuanto mayor es el aumento de temperatura, mayor es la velocidad del plasma. La transferencia de calor a las partículas que van a ser proyectadas se realiza rápidamente, reduciendo así el tiempo de residencia a elevada temperatura, lo que minimiza la oxidación del polvo metálico<sup>[100]</sup>.



**Figura 42. Esquema de funcionamiento del arco de plasma proyectado. 1: cátodo de W, 2: tobera donde los gases plasmógenos son comprimidos para aumentar su velocidad, 3: gases plasmógenos, 4: chorro de plasma, y 5: ánodo de Cu**

#### **8.4 VARIABLES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE PROYECCIÓN TÉRMICA.**

La calidad y el comportamiento de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica dependen de un gran número de variables como son la preparación del sustrato, la potencia o energía suministrada a la llama, la distancia de proyección, la composición y el tamaño de las partículas de polvo, el gasto másico del polvo alimentado, la velocidad de la antorcha respecto de la pieza y los

caudales de gases.

#### **8.4.1 PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO.**

Para asegurar una unión adecuada del recubrimiento con el sustrato es necesario preparar la superficie de éste, debe estar limpia y tener cierta rugosidad.

Es necesario eliminar los productos de corrosión, aceites, grasas y otros lubricantes, pinturas, etc. Normalmente la limpieza se lleva a cabo mediante lijado, mecanizado, chorreado con partículas abrasivas o limpieza con agentes químicos. Para desengrasar se emplean disolventes orgánicos, detergentes o algún tipo de disolución alcalina.

En cuanto a la rugosidad superficial, se emplean tres métodos: mecanizado, chorreado o una combinación de ambos. El mecanizado se emplea generalmente en superficies cilíndricas. Para conseguir mayor adherencia se suele mecanizar y luego chorrear. Las partículas abrasivas más usadas en el chorreado son de alúmina o hierro, aunque también se utilizan arena y carburo de silicio. Es muy importante el tipo y el tamaño de las partículas abrasivas, así como la distancia, el ángulo, la presión y el tiempo de chorreado.

#### **8.4.2 DISTANCIA DE PROYECCIÓN.**

La distancia de proyección influye de forma importante en las características del recubrimiento, especialmente en la densidad de éste. Distancias de proyección demasiado largas producen el enfriamiento y pérdida de velocidad de las partículas, debido a la rápida expansión de la corriente de gas. En el caso contrario, distancias de proyección muy cortas, las partículas no llegan al estado plástico o semifundido, y rebotan contra la superficie del sustrato, sin llegar a adherirse bajo el efecto de la rugosidad de la superficie.

Si las partículas no llegan a la superficie del sustrato con una temperatura y una velocidad adecuadas o si la velocidad de enfriamiento es muy lenta, aumenta la porosidad del recubrimiento y disminuye la eficiencia del proceso de proyección.

### **8.4.3      ÁNGULO DE PROYECCIÓN.**

El ángulo de proyección también influye en la estructura del recubrimiento. Normalmente los recubrimientos con mayores densidades y adherencias se obtienen con ángulos de proyección de 90°.

### **8.4.4      POTENCIA O ENERGÍA SUMINISTRADA A LA LLAMA.**

La potencia suministrada es el parámetro principal para el control de la temperatura y la velocidad de la llama, y por tanto de la energía que es aportada a las partículas de polvo para ser fundidas y la velocidad con que son proyectadas.

En la proyección térmica por plasma para variar la potencia del arco, generalmente, se modifica la intensidad, ya que el voltaje está influenciado por el caudal y tipo de gas empleado, mientras que la intensidad no depende de otros parámetros.

En la proyección térmica por alta velocidad esta energía se puede modificar cambiando la relación de gases en la mezcla, aumentando o disminuyendo la cantidad del comburente respecto de la del combustible, o variando la dilución de la mezcla con mayor o menor caudal de gases.

### **8.4.5      EL POLVO ALIMENTADO.**

Hay que tener en cuenta la composición, el tamaño y la forma de las partículas del polvo de alimentación, así como el gasto másico del mismo. Son muy importantes las propiedades físicas del polvo, como su punto de fusión, y las transformaciones físicas que puede sufrir durante la proyección.

El tamaño influye de forma importante, puesto que a iguales tiempos de residencia de las partículas en la antorcha, dichas partículas alcanzarán diferentes temperaturas, pudiendo producirse una fusión incompleta de las mismas o su volatilización total o parcial según sean muy grandes o muy pequeñas.

Respecto a la forma de las partículas, es preferible que ésta sea esférica, para que la transmisión de calor en la partícula sea uniforme y ésta se funda homogéneamente. Las formas angulosas, aciculares o cortantes dificultan la fusión

de la partícula.

El gasto másico está íntimamente relacionado con los anteriores factores. Para caudales bajos las partículas de mayor tamaño entran en la parte central de la llama (zona de máxima temperatura), pero las partículas más finas no llegan a penetrar en la zona más caliente de la llama, lo que puede producir falta de fusión. Si el gasto es elevado, las partículas finas viajan a través del eje central de la llama, mientras que las de mayor tamaño atravesarán la llama no alcanzando la temperatura adecuada<sup>[97]</sup>.

#### **8.4.6 VELOCIDAD DE LA ANTORCHA.**

La velocidad transversal con la cual se desplaza el haz de proyección a través de la superficie del sustrato influye directamente en la formación y en la cantidad de materia que se deposita en cada capa, con todas las consecuencias de materia y energía que esto comporta, además de controlar la cohesión, adherencia, espesor e integridad estructural finales del recubrimiento. Hay que tener en cuenta que tanto un exceso como la escasez de una velocidad relativa determinada puede ser contraproducente para la obtención del recubrimiento deseado. Una velocidad relativa excesiva, provocará la deposición de un número reducido de partículas “splats”, dando lugar a una capa de espesor e integridad estructural reducidos. Una velocidad relativa insuficiente, provocará la deposición de un número excesivo de partículas, dando lugar a una capa de espesor elevado.

La velocidad ha de ser tal que las partículas del material se depositen sobre el sustrato sin que la llama de proyección permanezca mucho tiempo sobre el sustrato, ya que lo puede calentar en exceso.

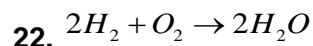
#### **8.4.7 LA ATMÓSFERA DE PROYECCIÓN.**

La atmósfera de proyección es uno de los parámetros más importantes de la proyección térmica, ya que según sea la atmósfera en la que se proyecta se obtendrán distintas calidades de depósito para el mismo material.

Los gases que intervienen en el proceso de proyección térmica de alta velocidad son básicamente tres: (1) el gas combustible (en este caso hidrógeno), (2) el gas comburente (oxígeno), (3) el gas portador que transporta el polvo de la tolva

hasta la pistola (nitrógeno). El caudal de dichos gases y la relación (estequiometría) entre el combustible y el comburente determinarán las características de la reacción de combustión (que tiene lugar dentro de la cámara de combustión de la pistola, donde entran todos los gases a la vez).

La reacción de combustión que tiene lugar utilizando hidrógeno como gas combustible se muestra en la ecuación siguiente.



Dicha reacción se utilizará como punto de partida a la hora de calcular los caudales de gases, aunque se ha de tener en cuenta que en la práctica, debido a las altas presiones que se alcanzan en la pistola, se pueden generar subproductos de reacción como  $OH^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $H_2$ ,  $H^+$ ,  $CO$ ,  $e^-$ , etc.

## CAPÍTULO 9

---

---

### MATERIALES REFERENCIA DEL TRABAJO

---



## 9.1 MATERIALES INTERMETÁLICOS.

Los intermetálicos son fases o compuestos con relaciones atómicas enteras y bien definidas con un intervalo muy limitado de composiciones posibles, en unos casos, manteniendo su estequiometría hasta temperaturas muy cercanas al punto de fusión, y en otros, pudiendo desordenarse a una temperatura característica más baja. Esta estructura ordenada hace que los coeficientes de difusión sean menores que en una aleación desordenada, proporcionando una mayor estabilidad estructural a altas temperaturas.

En general, sus propiedades más atractivas son una alta resistencia mecánica y ductilidad razonable a la temperatura de operación, resistencia a la oxidación y corrosión, baja densidad y punto de fusión elevado. Pero también, la mayoría de los compuestos intermetálicos presentan fractura frágil y baja ductilidad a temperatura ambiente, siendo un problema en el mecanizado.

Se utilizan en plantas químicas y petroquímicas, plantas generadoras de potencia, turbinas, etc. A fin de mantener la resistencia mecánica bajo estas condiciones, deben poseer microestructuras que se mantengan estables a las altas temperaturas de operación. Los aleantes que se utilizan para mejorar la resistencia a la fluencia y a la oxidación a alta temperatura son fundamentalmente: Cr, Mo, Ni, W, Nb, V, Ti, Al y Si.

El Cr, Al y Si forman óxidos refractarios densos y adherentes que resultan efectivos para bloquear la difusión de oxígeno y frenar el desarrollo del proceso de oxidación del material al formar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ . El resto de los aleantes producen endurecimiento por solución sólida y por dispersión de finos carburos o precipitación de fases intermetálicas. El efecto de los aleantes más importantes y sus rangos de composición se detallan a continuación:

- Cromo (Cr): 5 a 25%, previene la oxidación y la corrosión a elevada temperatura, forma carburos y endurece por solución sólida.
- Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W): 0 a 12%, forman carburos y endurecen por solución sólida.
- Aluminio (Al): 0 a 6%, brinda resistencia a la oxidación y endurece por precipitación.
- Titanio (Ti): 0 a 6%, forma carburos y endurece por precipitación.

- Niobio (Nb): 0 a 5%, forma carburos y endurece por solución sólida y por precipitación.
- Manganeso (Mn): 0 a 1.6%, estabiliza la austenita y endurece por solución sólida y por carburos.
- Silicio (Si): 0 a 2.5%, previene la oxidación y la corrosión por sulfuros y endurece por solución sólida.

Los aluminuros de níquel, hierro y titanio son los intermetálicos considerados como más prometedores para ser utilizados, a escala industrial, en aplicaciones estructurales en las que se requieran buena relación resistencia mecánica/masa y resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas. Los más comúnmente utilizados son los basados en aluminuros, como  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , FeAl y TiAl, siendo la naturaleza del enlace parcialmente metálico y covalente <sup>[101]</sup>.

En los últimos años la investigación y el desarrollo de los materiales intermetálicos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas se han visto favorecidas por las demandas de la industria aeroespacial, de materiales alternativos a las superaleaciones con el objetivo de desarrollar materiales más ligeros, más resistentes y con una temperatura de trabajo superior

Los materiales intermetálicos constituyen un tipo de materiales con unas propiedades muy particulares para su uso en aplicaciones estructurales en ambientes corrosivos y a elevadas temperaturas. Por ejemplo en turbinas de gas que operan a altas temperaturas. Otra de sus aplicaciones es el uso como materiales funcionales debido a sus propiedades magnéticas, barreras de difusión, o contactos e interconectores en la industria microelectrónica <sup>[102]</sup>.

### **ALUMINUROS DE HIERRO.**

El estudio de los aluminuros de hierro en el campo de los materiales que operan a elevada temperatura comenzó en la década de 1980, cuando se vio que los intermetálicos ricos en hierro  $\text{Fe}_3\text{Al}$  y FeAl, eran aluminuros de fácil fabricación, y bajo costo, con unas buenas propiedades de resistencia a la oxidación y a la corrosión <sup>[103,211,215]</sup>, además presentaban buena resistencia mecánica operando a temperatura elevada, suscitándose un gran interés en la industria aeroespacial <sup>[101]</sup>.

Las propiedades más sobresalientes de los aluminuros de hierro son, su elevada resistencia a la oxidación y a la sulfurización a altas temperaturas debido a la formación de una capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , muy adherente. Además, la estructura ordenada que presentan, no excluyen, en principio, la posibilidad de presentar un buen comportamiento plástico. Las densidades de estos intermetálicos están comprendidas entre 5,49-6,68  $\text{g/cm}^3$ , un 30% inferior a las de las superaleaciones comerciales de base Ni. Estas razones son las que han decidido a muchos laboratorios a investigar y desarrollar estos materiales. Sin embargo, uno de los primeros problemas que apareció fue el de la fragilidad a temperatura ambiente,

Es bien conocida, desde hace 40 años la fragilidad de los aluminuros de hierro a temperatura ambiente. No obstante, la causa de esto, ha sido recientemente identificada. Las investigaciones demuestran que los aluminuros son intrínsecamente bastante dúctiles y que la pobre ductilidad comúnmente observada en aire es debido a causas extrínsecas (fragilización medioambiental). El Límite elástico no parece alterarse frente al medio, pero la resistencia a la tracción que generalmente está relacionada con la tensión de ductilidad, si depende altamente del medio. Aluminuros ensayados en aire tienen una ductilidad del 2 al 4% mientras que el intermetálico FeAl ensayado en oxígeno seco tiene una ductilidad del 18% y el  $\text{Fe}_3\text{Al}$  una del 12%. Al ensayarlo en vapor de agua, se confirma la baja ductilidad observada en aire. Por tanto podemos confirmar que la humedad del aire es un agente enfragilizador. Esta enfragilización responde a la reacción química:

23.



Al reaccionar el aluminio con moléculas de agua, produce como resultado, un tipo de grietas originadas por el hidrógeno atómico. Esta enfragilización por hidrógeno es aun así menor que en otros materiales. Las propiedades de los intermetálicos de hierro y aluminio incluyen <sup>[104]</sup>:

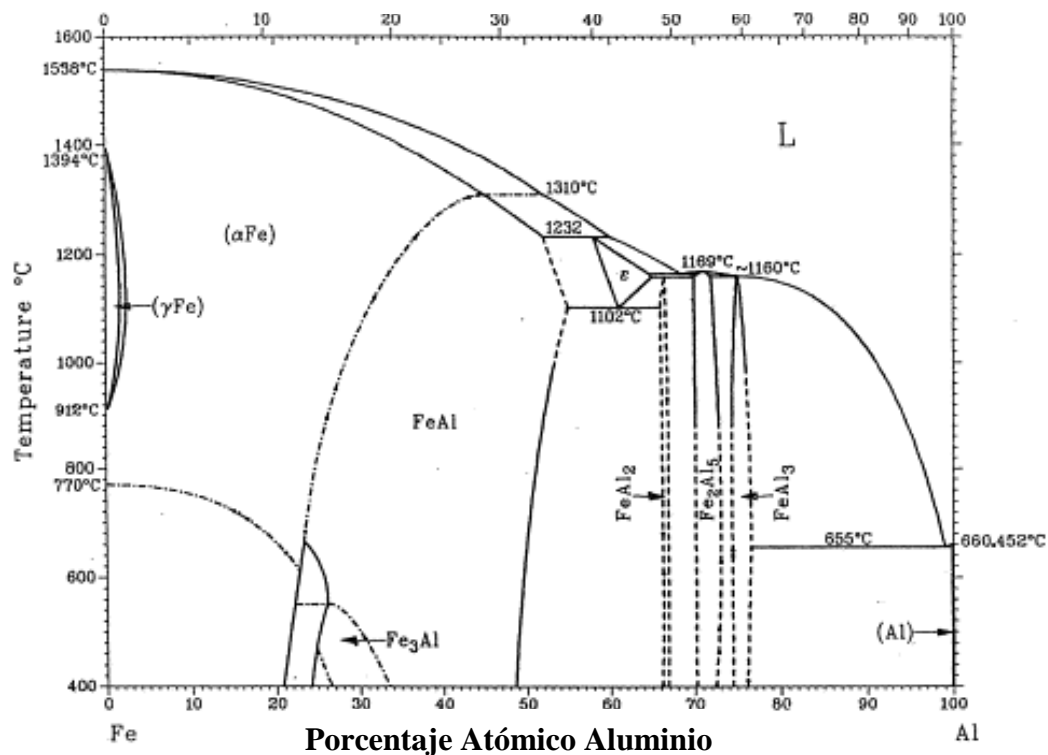
- Su densidad es más baja que la de muchos aceros inoxidables, debido a su gran contenido de aluminio.
- Resistencia a la oxidación excepcional.
- Buena resistencia a la corrosión en diversos medios acuosos.

- Tienen una elevada resistencia eléctrica (50-100% mayor que la de los materiales usados como resistencias disponibles comercialmente) la cual incrementa con la temperatura.
- Bajo coste material, debido a que estos materiales usan elementos muy abundantes sobre la tierra, Fe y Al.

A pesar de las características atractivas mencionadas anteriormente, son materiales que tienen baja ductilidad y fractura frágil a temperatura ambiente, pobre resistencia a termofluencia a temperaturas altas, además de problemas de soldabilidad y de procesamiento. Sin embargo la limitada ductilidad a temperatura ambiente ha sido el mayor impedimento para su uso comercial en aplicaciones estructurales. Por otro lado la ductilidad de los intermetálicos de Fe y Al puede ser mejorada controlando:

- Composición.
- Microestructura.
- Estructura de la fase ordenada.
- Condiciones superficiales.

En la figura 43 se expone el diagrama de fases aluminio-hierro <sup>[105]</sup>. En el rango de 0-54% atómico de aluminio existen cuatro fases, hierro  $\gamma$ , donde la solubilidad del aluminio es mínima (1,3% atómico), hierro  $\alpha$ , con una solubilidad en aluminio mayor del 45 %, y las fases FeAl y Fe<sub>3</sub>Al. Las aleaciones de Fe-Al forman cinco tipos de compuestos intermetálicos (Fe<sub>3</sub>Al, FeAl, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> y FeAl<sub>3</sub>). El uso de los compuestos FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> y FeAl<sub>3</sub> no es muy recomendable debido a su alta concentración de Al responsable de producir en el material mucha fragilidad. Por el contrario los compuestos Fe<sub>3</sub>Al y FeAl los cuales tienen una alta concentración de hierro pueden ser usados como materiales estructurales debido a su buena resistencia al desgaste, oxidación, corrosión y a la fractura etc.... Por lo tanto en el estudio ya sea como recubrimiento o como material estructural es realmente importante buscar el crecimiento preferencial de alguna de estas dos fases<sup>[106, 107]</sup>.



**Figura 43: Diagrama de fases Fe-Al.**

- **FeAl.** La fase FeAl es una fase ordenada del tipo B2 (estructura tipo ClCs donde los átomos de hierro ocupan las posiciones catiónicas y el aluminio las aniónicas). El rango de estabilidad de esta fase está comprendido entre valores de aluminio de 23-54% atómico aproximadamente, dependiendo de la temperatura. Esta fase proviene de un enriquecimiento en aluminio de la fase ferrítica del hierro, A2, desordenada, que al llegar a una composición atómica en aluminio en torno al 23% se vuelve ordenada.
- **Fe<sub>3</sub>Al.** Esta fase es estable a composiciones de aluminio alrededor del 27% atómico y a temperaturas por debajo de 552°C. Presenta una estructura DO<sub>3</sub> ordenada (estructura tipo blenda donde el Fe ocupa las posiciones catiónicas y el Al las aniónicas), se forma por una transición orden-desorden A2/DO<sub>3</sub>. Esta fase además presenta permeabilidad magnética, siendo un material de aplicaciones potenciales como material magnético <sup>[108]</sup>.

Los aluminuros ricos en hierro, el Fe<sub>2</sub>Al, FeAl<sub>3</sub> se forman por reacciones peritéticas, mientras que el intermetálico Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> es un compuesto con fusión

congruente a  $1169^{\circ}\text{C}$ <sup>[109, 110]</sup>. La estructura del compuesto  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  pertenece al sistema ortorrómbico.

## 9.2 ACEROS INOXIDABLES.

La característica fundamental de los aceros inoxidable es su excelente comportamiento frente a la corrosión, tanto atmosférica, como de otros agentes y medios que puedan ser más agresivos y que constituyan el ambiente de trabajo de los aceros.

La resistencia a la corrosión que muestran los aceros inoxidable se basa en la presencia en su composición química de un componente, el cromo (Cr). De esta manera, para que esta resistencia a la corrosión empiece a ser efectiva su porcentaje deberá ser superior al 10,5% en peso, con un máximo del 1,2% de porcentaje en peso de carbono (C).

Este contenido mínimo en cromo es fundamental para que un acero pueda ser considerado como inoxidable. De hecho, los fenómenos de corrosión de aquellos aceros situados en ambientes rurales e industriales desaparecen prácticamente cuando la proporción de cromo como elemento de aleación supera el 12%, mientras que para contenidos de cromo superiores al 15% el acero ya es resistente a la corrosión en contacto incluso con atmósferas marinas.

Esta capacidad protectora que el cromo confiere a los aceros se basa en la gran afinidad que muestra el cromo por el oxígeno. De esta manera, un acero que posea un alto contenido en cromo al entrar en contacto con un medio oxidante (por ejemplo, la atmósfera) produce la formación de una finísima capa superficial de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que es impermeable e invisible y que cubre homogéneamente a toda la pieza de acero, impidiendo que el proceso corrosivo sobre el acero siga progresando. Este fenómeno se conoce como pasivación del acero.

La pasivación del acero inoxidable es un fenómeno automático y espontáneo que ocurre siempre que exista oxígeno suficiente en contacto con la superficie de los aceros que contienen suficiente cromo como elemento aleante en su composición. De esta manera, aunque la pieza de acero inoxidable sufra algún rasguño o un proceso de mecanizado, el cromo presente en el acero volverá a crear esta capa protectora de óxido de cromo que la protegerá de la corrosión.

No obstante, habrá situaciones donde el acero pueda perder su estado pasivo y pueda sufrir procesos de corrosión, volviéndose activo a efectos de corrosión. Suelen producirse en zonas pequeñas donde el porcentaje de oxígeno presente sea pequeño, tales como en esquinas compactas, en soldaduras incompletas o mal acabadas, o incluso en el interior de uniones mecánicas donde al no haber suficiente oxígeno no se puede generar esta capa protectora de óxido de cromo.

### **Tipos de aceros inoxidables.**

Como se ha visto, los aceros inoxidables son aleaciones de hierro (Fe), cromo (Cr) en un porcentaje en peso  $>10,5\%$ , y de carbono (C) cuyo porcentaje debe ser  $<1,2\%$ . A parte de estos componentes, a los aceros inoxidables se les complementan con otros elementos aleantes que les confiere distintas propiedades que serán útiles según el uso a que se destine el acero.

Entre estos nuevos elementos que se añaden a la composición de los aceros inoxidables se encuentra fundamentalmente el níquel (Ni), aunque también se suelen emplear el molibdeno (Mo), nitrógeno (N) o el titanio (Ti), entre otros. Con ellos se podrá conseguir mejorar las prestaciones de los aceros inoxidables en aspectos tales como su conformabilidad, mejorar su resistencia mecánica o su resistencia térmica (mejorar su comportamiento frente a temperaturas elevadas).

De esta manera, los aceros inoxidables se van a clasificar en función de los distintos elementos y de las cantidades relativas de cada uno de ellos que intervienen en su composición. De forma general se consideran cuatro familias básicas de aceros inoxidables: martensíticos, ferríticos, austeníticos y dúplex.

## **ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS**

Dentro de los aceros inoxidables, los aceros austeníticos son los que más aplicaciones han tenido, empleándose ampliamente en sectores como la industria alimentaria y farmacéutica, la industria química y petroquímica, en calderería y fabricación de tubos, en la fabricación de electrodomésticos, de componentes de la industria aeronáutica, así como material para la fabricación de elementos decorativos arquitectónicos o de componentes del automóvil, etc.

Los aceros inoxidable austeníticos se caracterizan por una adición importante de níquel (Ni) y/o también de manganeso (Mn), que son elementos gammágenos, cuyo efecto es contrario al del cromo, es decir, que la adición de níquel aumenta el rango térmico de estabilidad del acero según la forma austenítica.

La austenita, o acero gamma ( $\gamma$ ), es una forma de ordenamiento de la estructura cristalina del acero por parte de los átomos de hierro (Fe) y carbono (C). La estructura cristalina austenítica que resulta es del tipo cúbica centrada en las caras (FCC), donde los átomos de hierro ocupan los vértices del retículo cúbico y el centro de las caras, mientras que los átomos de carbono, en un porcentaje máximo de carbono (C) del 2,11%, se presentan como elemento intersticial, ocupando los huecos internos que dejan dentro de la estructura los átomos de hierro. Las formas austeníticas son en general de naturaleza dúctil, blanda y tenaz.

Los aceros inoxidable austeníticos son amagnéticos y mantienen unas buenas propiedades mecánicas a temperaturas criogénicas. Asimismo, los aceros inoxidable austeníticos no sufren ninguna transformación desde su solidificación hasta temperatura ambiente por lo que no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.

El acero inoxidable austenítico clásico que representa esta familia de aceros es el AISI 304. Luego aparecieron otros aceros más resistentes a la corrosión mediante la adición de molibdeno (316 y 317). También están los aceros de muy bajo contenido en carbono, que se crearon para evitar el fenómeno de corrosión intergranular (304L, 316L). Por otro lado están los grados aleados con nitrógeno para aumentar su resistencia mecánica (304N, 316N), así como los grados estabilizados con titanio o con niobio (321, 347). Por último están también los grados resistentes a la oxidación en base a su mayor contenido en cromo (308, 309, 310), a los que también habrá que añadir más proporción de níquel para asegurar la microestructura austenítica.

En general, los aceros inoxidable austeníticos son aceros muy dúctiles que se pueden endurecer por deformación en frío. Este proceso de endurecimiento por deformación en frío es mucho más acusado en el 301 debido a su menor contenido en níquel. Este bajo contenido en níquel del 301 provoca que la estructura austenítica sea menos estable a temperatura ambiente que la de otros acero con mayor contenido en níquel, transformándose parcialmente la austenita en



martensita durante el proceso de deformación en frío.

Uno de los problemas típicos que se pueden presentar en los aceros inoxidables austeníticos es la corrosión intergranular, fenómeno conocido también como sensibilización del acero.

El proceso de sensibilización suele estar ligado a los calentamientos a que se ven sometidas aquellas zonas afectadas térmicamente por un proceso de soldadura en los aceros, de manera que un acero sensibilizado puede sufrir corrosión intergranular en ambientes donde normalmente no deberían tener ningún tipo de corrosión.

El proceso de corrosión intergranular en los aceros austeníticos ocurre cuando estos aceros permanecen durante un cierto tiempo en un rango de temperatura de entre 600 y 800 °C, o cuando hayan sido enfriados lentamente durante este rango térmico. Cuando ocurren estas circunstancias se produce una precipitación intergranular (entre las juntas de granos de austenita) de compuestos de carburos de cromo, de manera que las zonas adyacentes a donde se producen estos precipitados quedan muy empobrecidas en cromo (porcentaje en Cr < 12%), por lo que dejan de ser inoxidables al carecer de la protección del cromo y quedan expuestos a la corrosión.

Fuera del rango de temperatura de entre 600 y 800 °C no ocurre este fenómeno. En efecto, por encima de los 900 °C no puede producirse la precipitación dado que el carbono y el cromo se disuelven perfectamente en la austenita, y por otro lado, a temperaturas inferiores a los 600 °C, la difusión es tan lenta que la precipitación es imperceptible.

Para evitar los fenómenos de corrosión intergranular en los aceros austeníticos se suelen utilizar enfriamientos bruscos en agua en el recocido de los aceros, o bien, se pueden emplear aceros con bajo contenido de carbono (grados L, con un porcentaje de C < 0,03%), dado que a medida que se reduce el contenido en carbono en el acero la precipitación de carburos se hace más lenta.

Otra forma efectiva de evitar los riesgos de corrosión intergranular de los aceros inoxidables es el uso de pequeñas adiciones de elementos fuertemente carburígenos (como el titanio, niobio o tántalo) en los grados, denominados

estabilizados: 321 y 347. En estos aceros los carburos que precipitan en las regiones susceptibles son del tipo TiC o bien NbC, de manera que las regiones adyacentes mantienen suficiente contenido en cromo sin precipitar como para evitar la corrosión local.

Cuando un acero inoxidable haya sufrido de sensibilización, es decir, de corrosión intergranular por precipitación de carburos de cromo, éste se puede recuperar aplicando al acero un calentamiento de solubilización hasta mantenerlo en un rango de temperatura de 1000 a 1100 °C, seguido de un enfriamiento rápido en agua.

Por último, recordar que la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los aceros inoxidables es función directa de su contenido en cromo. De este modo los aceros con menos de 18% de cromo se deben utilizar en aquellas aplicaciones donde las temperaturas sean inferiores a 800°C, mientras que cuando se requieran aceros que soporten temperaturas superiores a los 1000 °C, aceros denominados refractarios, habrá que recurrir a tipos con un contenido en cromo en torno al 25%.

### **ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS**

Los aceros inoxidables ferríticos se caracterizan porque pueden presentar un contenido en cromo superior al de otros tipos de familias de acero, combinado a la vez con una baja presencia en porcentaje de carbono (de hecho son conocidos como los aceros inoxidables de cromo directo). Así en esta familia de aceros el contenido en cromo ocupa un ancho margen que puede variar desde el 10,5% (AISI 409) a porcentajes del 30% (AISI 448), mientras que el contenido de carbono queda limitado a un máximo del 0,12%, que hace que la ferrita sea la única fase estable en todo el rango de temperaturas.

La ferrita, o acero alfa ( $\alpha$ ), cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC), donde los átomos de hierro ocupan los vértices y también el centro del retículo cúbico, siendo la máxima solubilidad de carbono en el hierro alfa del 0,02% a 723 °C. La ferrita es la fase más blanda y dúctil de los aceros, a la vez que tiene propiedades magnéticas.

El cromo es un elemento alfégeno, de tal manera que cuando el contenido de cromo en el acero supera el 13%, la ferrita es la única fase estable desde la solidificación de la aleación hasta la temperatura ambiente.

En general, los aceros inoxidable ferríticos presentan una soldabilidad mayor que los tipos martensíticos, aunque menor que los grados austeníticos, debido a que los aceros inoxidable ferríticos son magnéticos y pueden provocar una desviación del arco (soplo magnético).

En cuanto a su resistencia a la corrosión, en general es buena y está ligada a la alta presencia de cromo en su composición. Los aceros con un 17% de cromo (430, 434, 436) tienen, en general, una excelente resistencia a la corrosión, de modo que son ampliamente utilizados en la fabricación de utensilios domésticos y de cocina, mientras que los grados de mayor contenido en cromo (442, 446) son ya aceros refractarios, que se utilizan en servicios a alta temperatura en virtud de su gran resistencia a la oxidación.

Aunque una mayor presencia de cromo puede aumentar la resistencia a la corrosión de estos aceros, ésta también se puede ver un poco contrarrestada debido a la ausencia de níquel (Ni) en los aceros inoxidable ferríticos. De hecho en los tipos con menor contenido de cromo (10,5%) se les llama inoxidable sólo al agua, porque no resisten otros medios más agresivos. No obstante cuando el contenido en cromo se sitúa del orden del 25-30% entonces sí presentan buena resistencia a la corrosión, como ya se ha dicho, incluso en atmósferas tan agresivas como las sulfurosas en caliente.

Asimismo, los aceros inoxidable ferríticos presentan una buena resistencia a la corrosión bajo tensión (lo que se conoce como Stress Corrosion Cracking, SCC), especialmente en medios que contienen cloruros, incluso también a altas temperaturas.

Los aceros inoxidable ferríticos muestran una buena ductilidad inicial debido a su estructura ferrítica, y no son endurecibles bajo tratamiento térmico. Sólo pueden ser endurecidos por deformación plástica en frío, pero con tasas de endurecimiento menor que los austeníticos y con una pérdida de la ductilidad inicial mucho más significativa.

La estructura ferrítica disminuye la dureza en estos aceros, que también presentan una menor tenacidad que otros tipos de aceros. De esta manera los aceros inoxidables ferríticos ofrecen una menor resistencia al impacto a temperaturas criogénicas, presentando un comportamiento frágil que aumenta con el espesor de la pieza. Entre las formas más efectivas de aumentar la tenacidad de estos aceros cabe citarse el afino de grano, la disminución del contenido en intersticiales (carbono y nitrógeno) y la eliminación de fases secundarias.

Los aceros ferríticos, especialmente los grados más aleados, son susceptibles a la precipitación de diversas fases intermetálicas cuando se exponen a temperaturas comprendidas entre los 500 y 1000 °C o cuando, como consecuencia de su procesado, se enfrían muy lentamente en este mismo rango térmico. Cuando ocurre esto, se hace necesario calentar de nuevo al acero para disolver otra vez todos estos compuestos en la ferrita y proceder posteriormente con una adecuada velocidad de enfriamiento mínima necesaria para evitar de nuevo su reprecipitación. De todos modos, en todo este proceso deberá tenerse en cuenta el peligro de crecimiento de grano que siempre está asociado al calentamiento de los aceros ferríticos.

Otro fenómeno fragilizador bien conocido en los aceros inoxidables ferríticos es el que tiene lugar a los 475°C. La fragilización a los 475 °C se manifiesta por un fuerte aumento de la temperatura de transición dúctil-frágil, una disminución del alargamiento y un aumento de la dureza y del límite elástico. Esta fragilización es reversible y se elimina calentando el acero hasta unos 590°C y enfriándolo rápidamente a continuación.

En algunos tipos de aceros inoxidables ferríticos se procede a la adición de titanio (Ti) o niobio (Nb) con la finalidad de prevenir en lo posible la corrosión intergranular.

Hace algunos años se desarrollaron nuevas técnicas más eficaces de descarburación (AOD y VOD), que permiten reducir los niveles de carbono y nitrógeno de los aceros por debajo del 0,02%. De esta manera surgió una nueva generación de aceros inoxidables ferríticos, denominados aceros superferríticos. Se trata de unos aceros totalmente ferríticos en todo el rango térmico y con una tenacidad mejorada. Todos ellos contienen molibdeno (Mo) con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión, especialmente a la corrosión por picaduras, que es en la

mayoría de las ocasiones superior a la de los aceros austeníticos.

Por último, entre las aplicaciones típicas donde se usan aceros inoxidables ferríticos están la fabricación de tubos para intercambiadores de calor, especialmente en aquellos usos donde la corrosión bajo cargas tensionales (SCC) pueda ser un problema como ocurre en las plantas de procesamiento de petróleo o gas natural. O en aquellas aplicaciones que requieren de gran resistencia al agrietamiento por corrosión de tensiones de cloruro, corrosión en medios acuosos, oxidación a altas temperaturas y corrosión por picadura por medios de cloruros. También se suelen emplear en la fabricación de tubos de escape de automóviles o en componentes que requieran protección contra la subida de temperatura como componentes de hornos y cámaras de combustión. Es muy frecuente emplear aleaciones de aceros inoxidables ferríticos para la fabricación de tanques de agua caliente o también para contener ácido nítrico.

### **ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS**

La familia de los aceros inoxidables martensíticos está constituida por unos aceros susceptibles de ser endurecidos por tratamiento térmico de temple y revenido, alcanzando unas buenas propiedades mecánicas y una aceptable aunque moderada resistencia a la corrosión (inferior a la de los aceros austeníticos y ferríticos).

La martensita, como constituyente de los aceros templados, se trata de una solución sólida sobresaturada de carbono en ferrita. Esta estructura se obtiene mediante un enfriamiento rápido de los aceros desde su estado austenítico a altas temperaturas. Estos aceros templados resultan ser muy duros, pero también muy frágiles. Por ello, a este tipo de acero se le suele someter a un posterior proceso de revenido, que consiste en calentar al acero a una temperatura por debajo de la crítica inferior (723 °C), dependiendo de la dureza que se quiera obtener, enfriándolo luego al aire.

Los aceros inoxidables martensíticos, aunque de excelente resistencia mecánica, tienen una baja soldabilidad, variando ésta con el contenido de carbono. A mayor contenido de carbono, mayor será la necesidad de precalentar y realizar tratamientos térmicos posteriores, para producir soldaduras libres de defectos. Además, como estos aceros son bastante magnéticos, al igual que los aceros

inoxidables ferríticos, están sujetos a que pueda producirse desvío del arco durante la soldadura.

Los aceros inoxidables martensíticos poseen una alta templabilidad de manera que admiten el temple en aceite o al aire, con lo que puede conseguirse una dureza en torno a 40 HRC. Por ello, estos aceros se utilizan muy comúnmente como aceros de cuchillería.

La serie de aceros 440 se corresponde con el diagrama hierro-carbono modificado por la adición de un 17% de cromo, que al ser altamente alfégeno, se hace necesario aumentar el contenido de carbono (gammágeno) por encima del 0,4% para así lograr austenizar el acero. Con ello se consiguen aceros mucho más duros dado que la dureza de la martensita depende casi exclusivamente de su contenido en carbono. Así se logran durezas superiores a 60 HRC en la estructura de temple. Las aplicaciones más importantes de los aceros de la serie 440 incluyen la fabricación de material quirúrgico, hojas de afeitar, instrumental dental, muelles, válvulas, etc.

La serie 416 es similar al 410 con la salvedad de incorporar unas pequeñas adiciones de azufre o selenio con el propósito de mejorar su maquinabilidad, mientras que los aceros de las series 414 y 431 incorporan en torno a un 2% de níquel con objeto de aumentar su templabilidad. Por otro lado, a la serie 422 se le añade molibdeno para mejorar la resistencia a la corrosión. Este último acero se emplea en aplicaciones a alta temperatura, como pueda ser para la fabricación de las aspas de turbinas de vapor o de gas, o como revestimiento de los asientos para válvulas.

## **ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX**

Los aceros inoxidables dúplex o de estructura austeno-ferrítica combinan aspectos característicos y a la vez diferenciadores de las familias de aceros austeníticos y ferríticos. Como los aceros de la familia ferrítica, muestran una buena resistencia a la corrosión bajo tensión en medios que contienen cloruros. Asimismo, los aceros inoxidables dúplex poseen una ductilidad y tenacidad intermedia entre las de ambas familias y un límite elástico apreciablemente mayor que el de los aceros ferríticos y austeníticos. Es decir, en general combinan las ventajas, aunque también algunos inconvenientes de las dos familias, ferríticos y austeníticos, por lo

que en ciertas aplicaciones prácticas puede ser una opción más ventajosa.

Los aceros dúplex tienen estructuras bifásica de ferrita y austenita ( $\alpha+\gamma$ ), cuyas propiedades van a depender de las proporciones entre ambas fases. Esto se obtiene controlando la adición de cromo (Cr) y molibdeno (Mo) (elementos alfégenos) por un lado, y de níquel (Ni) y nitrógeno (N) (gammágenos) por otro, para conseguir el balance final deseado en la composición. El nitrógeno aumenta el límite de fluencia y reduce la velocidad de la formación de compuestos intermetálicos frágiles. El molibdeno, por otro lado, mejora la resistencia a la corrosión por picadura y rendija.

En los aceros dúplex el contenido típico en ferrita se sitúa entre un 40 y 60%. Contienen cromo en una proporción relativamente alta, que se sitúa en tres niveles, 18, 22 y 25%, mientras que el contenido en níquel varía entre el 3 y 7%. Todos estos aceros tienen también cantidades importantes de molibdeno (2-3%) con el fin de mejorar su respuesta ante la corrosión, de tal modo que su comportamiento suele ser superior al del acero austenítico 304 y, algunos de ellos, incluso mejor que el del 316. Ejemplos de aleaciones dúplex son los grados 312, 315, 318, 325 y 329. La aleación 2205 (UNS S31803) es una de las aleaciones dúplex más ampliamente usada.

Su resistencia a la corrosión por picaduras es en general muy buena en virtud de su composición. Efectivamente, un índice muy utilizado para definir la resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidable (especialmente en medios que contienen cloruros) es el PRE ("Pitting Resistance Equivalent"), que tiene en cuenta la presencia de aquellos elementos químicos que protegen frente a esta eventualidad.

Comparados con la familia de aceros austeníticos, los aceros inoxidable dúplex presentan mayor resistencia mecánica y, como se ha dicho, una resistencia considerablemente mayor a la corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking, SCC) en soluciones de cloruro a expensas de una tenacidad, ductilidad y soldabilidad levemente menor. En general, los aceros dúplex presentan más alta resistencia a la tracción y punto de fluencia que los aceros austeníticos y ferríticos. Normalmente los aceros inoxidable dúplex se utilizan en un rango de temperaturas de entre -45 y 260 °C.

Por otro lado, dado el bajo contenido en carbono típico de muchos de estos aceros, también suelen mostrar un buen comportamiento frente a la corrosión intergranular.

Un problema siempre presente en los aceros dúplex, motivado fundamentalmente por la presencia habitual de elementos aleantes en proporciones importantes (cromo, níquel, molibdeno) es la posibilidad de precipitación de fases complejas que podrían fragilizar seriamente el acero y/o reducir su resistencia a la corrosión.

La forma de evitar estas precipitaciones consiste en recocer el acero entre 1000 y 1150°C con el fin de obtener la mezcla bifásica deseada y enfriar rápidamente a continuación.

Aplicaciones típicas de los aceros inoxidables dúplex es la fabricación de tuberías para intercambiadores térmicos, tuberías para la conducción de petróleo, plataformas de ultramar, pozos de gas, tuberías en línea, cuerpos de válvulas para manejar agua de mar o bombas de fundición. También se suele emplear como material para la industria de procesamiento químico, para usos marinos (particularmente a temperaturas levemente elevadas), en plantas de desalación, plantas petroquímicas y en la industria de la celulosa.

Finalmente, en la década de los 80 se desarrollaron aceros de muy bajo contenido en carbono, alto en nitrógeno y más aleados que los grados normales, con objeto de prestar servicios en ambientes aún más agresivos. Es la familia conocida como aceros superdúplex.

### **9.3 ALEACIONES BASE Ni.**

Las aleaciones de Níquel, pueden contener aproximadamente entre el 40% y el 99% de Ni. Como el Ni puede disolver una gran cantidad y variedad de otros metales, las aleaciones de Ni se pueden adecuar para aplicaciones muy específicas. El elemento de aleación más común para el Ni es el Cromo (Cr). Otros elementos de aleación incluyen Molibdeno (Mo), Hierro (Fe), Tungsteno (W), cobre (Cu), Niobio (Nb), Titanio (Ti), etc. Las aleaciones de níquel se consideran entre las aleaciones más resistentes a la corrosión actualmente disponibles. Pueden dividirse en aleaciones resistentes a la corrosión (CRA) a temperaturas por debajo de 500°C



y aleaciones de alta temperatura (HTA) a temperaturas por encima de los 500°C. Mientras que las aleaciones resistentes a la corrosión (CRA) están principalmente diseñadas por su capacidad de resistir la corrosión en ambientes acuosos dando menor importancia a su resistencia mecánica, las superaleaciones o aleaciones de alta temperatura (HTA) se desarrollaron para combatir la corrosión en ambientes secos y/o gaseosos, teniendo además que cumplir otros requisitos, como por ejemplo, tener suficiente resistencia mecánica, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión en el medio ambiente de la aplicación.

El Níquel es un elemento metálico bastante común, ya que se utiliza como componente en cientos de aleaciones, se usa como revestimientos resistentes a la corrosión y también como un catalizador. Aproximadamente el 61% de la producción mundial de Ni se utiliza en la fabricación de aceros inoxidables, que contiene aproximadamente un 10% de Ni en masa. Sólo alrededor del 12% de la producción mundial de Ni se utiliza en la fabricación de aleaciones de base níquel o también llamadas aleaciones ricas en Ni. Más del 90% del níquel que forma parte de los diferentes productos se puede reciclar al final de su vida útil, y no hay límites del número de veces que el metal Ni puede reciclarse.

Las aleaciones de Níquel son soluciones sólidas del elemento Ni y de otros elementos de aleación. En general, la cantidad mínima de Ni en estas aleaciones es del orden del 50% en masa. Sin embargo algunas aleaciones tales como la aleación 800 y la aleación 28, se clasifican como parte de la familia de aleaciones de Níquel, aunque pueden contener menos del 35% de Ni. Al Ni se le pueden añadir una gran cantidad de elementos aleantes para producir una extensa variedad de aleaciones, algunas de las cuales fueron diseñadas para aplicaciones muy específicas. Las aleaciones resultantes todavía mantienen la microestructura cúbica centrada en las caras, gamma o austenítica del Ni puro. En contraste, las aleaciones de hierro, no pueden disolver tantos elementos de aleación como el Ni sin precipitar fases secundarias.

La primera aleación comercial de Ni fue Ni-Cobre (Cu) o Monel, se introdujo en el mercado en el año 1905. Desde entonces, el Ni ha sido aleado con Molibdeno, Cromo, Tungsteno, Silicio, y una combinación de estos y otros elementos para producir una amplia familia de aleaciones. Algunas son muy populares (por ejemplo; Hastelloy C-276, Inconel 600), pero otras son más difíciles de conseguir pues están dedicadas a usos muy específicos. La lista de aleaciones

de níquel crece en forma continua. Ya que casi cada dos años una nueva aleación aparece en el mercado. La mayoría, si no todas las aleaciones más recientes, son modificaciones de aleaciones previas, y su desarrollo y comercialización son el resultado de la investigación.

Para una cierta aplicación industrial, las aleaciones de níquel son en general más resistentes a la corrosión que los aceros inoxidable austeníticos. Las aleaciones de níquel también son más caras que los éstos, principalmente porque el metal base (Ni) es más caro que el Fe, pero también porque las aleaciones de Níquel en general contiene una mayor variedad y cantidad de elementos aleantes. También, en muchos casos, algunas aleaciones de Ni no se encuentran fácilmente en el mercado y deben ser encaradas especialmente. Una de las grandes ventajas de las aleaciones de Ni son respecto a los aceros inoxidables austeníticos es su resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes conteniendo cloruros, muy comunes en todas las aplicaciones industriales.

Tanto las aleaciones CRA como HTA se han desarrollado principalmente para su uso en áreas donde los aceros inoxidables base hierro, que son más baratos, no se desempeña bien o en áreas donde un componente de acero inoxidable corroído no puede ser reemplazado a bajo costo. Las principales aplicaciones de la CRA están en el área de soluciones de cloruro y de ácidos minerales a alta temperatura. Los aceros inoxidables austeníticos tienen una debilidad crónica que es la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en soluciones calientes de cloruro, mientras que las aleaciones de Ni son prácticamente inmunes debido al alto contenido de Ni. Otra aplicación de las aleaciones de níquel es en el manejo de ácidos minerales calientes, ya que el níquel puede disolver cantidades más grandes que el hierro de elementos de aleación beneficiosos (como el Mo).

### **ALEACIONES NiCr.**

Existen principalmente dos grupos de aleaciones de NiCr<sup>[210,212,213]</sup>. Un primer grupo lo constituyen las aleaciones con un contenido en Ni entre el 40 al 50% y entre el 50 al 60% del Cr en peso. Estas aleaciones son usadas por su resistencia térmica y por su resistencia a la corrosión a altas temperaturas (hasta 1090°C), en aplicaciones de elementos estructurales de las turbinas de generación de energía con ambientes corrosivos. Un segundo grupo, el cual incluye aleaciones con un contenido de entre 70 al 80% en peso de Ni y entre un 20 a un 30% en peso

de Cr, las cuales son usadas por su resistencia a la oxidación en aire hasta los 1150°C.

El desarrollo de aleaciones Ni50%Cr and Ni60%Cr comenzó en la década de los 50, tras una gran serie de ensayos en laboratorio buscando una aleación con cierta estabilidad frente a la corrosión a elevadas temperaturas. Estos ensayos, fueron llevados a cabo por el “U.S. Naval Boiler& Turbine Laboratory”, con la idea de encontrar materiales que sirvieran de soporte de los tubos intercambiadores de calor de los supercalentadores de las calderas de la industria Naval, mejorando la resistencia a la corrosión por cenizas del combustible usado frente a las aleaciones usadas en ese momento, como son las estándar HH (25Cr-12Ni) y la HK (25Cr-20Ni). Los resultados demostraron que las aleaciones (40-50%Ni, 50-60% Cr) mejoraban la resistencia al ataque de cenizas sintéticas simulando las producidas en el quemado del combustible en el orden de 12 a 45 veces<sup>[206]</sup>.

Posteriores estudios realizados por Swalwa and Ward<sup>[207,208,209]</sup> entre otros, confirmaron el buen comportamiento de las aleaciones de NiCr en ambientes corrosivos por cenizas procedentes del quemado del combustible producidas a altas temperaturas. Demostrándose, que Las dos aleaciones tenían el mismo buen comportamiento a este ambiente a temperaturas de hasta 900°C, pero a temperaturas en el rango de 900 a 1000°C la aleación con mayor contenido en Cr resultaba más recomendable. Aún así, debido a su mayor ductibilidad, maquinabilidad y soldabilidad, la aleación Ni50%Cr es la aleación mayormente utilizada en las plantas de generación de energía, refinerías y turbinas marinas a temperaturas por debajo de los 900°C.

## **CAPÍTULO 10**

---

---

### **NOVEDADES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS A DESARROLLAR**

---

## 10 NOVEDAD POR ESTUDIAR.

A las futuras centrales de producción de energía, se les exigirá mayores eficiencias, siempre dentro de un marco compatible con requerimientos medioambientales, tecnológicos y a un coste admisible. Las plantas de producción de energía por turbinas de vapor subcríticas que emplean carbón como combustible, alcanzan en la actualidad, como mucho, un 39% de eficiencia, mientras que las supercríticas pueden alcanzar 43%. Para aumentar la eficiencia, se debe aumentar la temperatura de operación de la turbina, lo que trae consigo problemas asociados con la resistencia a la fluencia y a la corrosión por vapor de los materiales empleados actualmente. Para solucionar dichos problemas, desde el punto de vista de la selección y diseño de nuevos materiales, se siguen dos posibles vías: a) desarrollo de materiales con alta conductividad térmica, propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión óptimas; b) desarrollo de materiales con alta resistencia mecánica y conductividad térmica, y por primera vez en Europa, lo que constituye la novedad de este trabajo, la aplicación de recubrimientos protectores sobre estos materiales

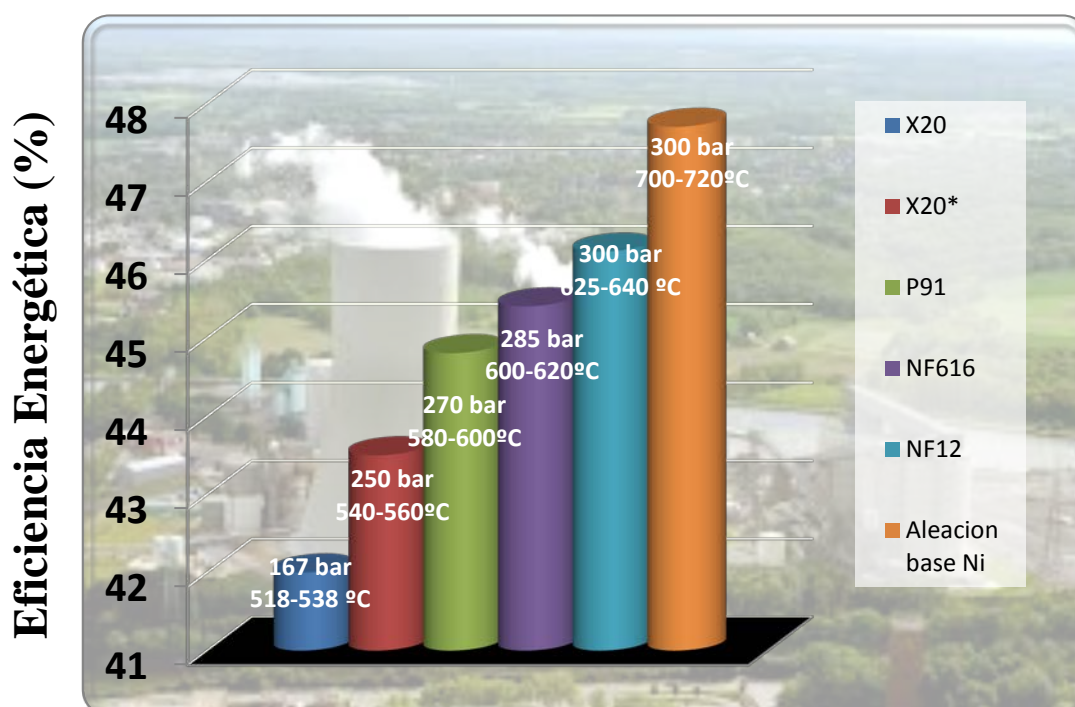
Como ya se ha mencionado anteriormente una de las propiedades críticas para la operación de larga duración y a elevada temperatura de materiales en planta de generación de energía es la resistencia a la fluencia. La fluencia se define como la deformación permanente del material después de una exposición a alta temperatura durante un periodo de tiempo determinado ( $10^4$  o  $10^5$ h).

Otra propiedad muy importante a tener en cuenta es la resistencia a la oxidación de dichos aceros, y para ello se añade un porcentaje en cromo alrededor de un 10% a los aceros ferríticos que operan a 650°C, el cual no es suficiente para mantenerlo operativo el tiempo necesario para que salga rentable las paradas de la planta.

Los aceros austeníticos altos en cromo (>12%) poseen una mayor resistencia a la oxidación que los ferríticos pero sin embargo presentan un gran coeficiente de expansión térmica y un coeficiente de conductividad térmica muy bajo, lo cual puede provocar un desprendimiento de óxidos durante la vida en servicio de los componentes que puede además de bloquear el paso en las tuberías, erosionar los materiales de fabricación de la planta.

Hasta la fecha, se utilizan aceros martensíticos/ferríticos que presentan una gran resistencia mecánica (a la fluencia en caliente) y resistencia a la oxidación, con

una temperatura de operación de 550°C. Como se muestra en la figura 44. La temperatura de operación puede incrementarse empleando aceros con mayor resistencia a la fluencia y pasando a aleaciones base Ni que son mucho más costosas. Por ejemplo, se podrá aumentar la eficiencia, de una planta fabricada con X20 y que opera a 540°C, de 43 a 45-46% a 640°C empleando para ello aceros de alta resistencia como el NF12. Sin embargo, estos aceros no resisten la oxidación a estas temperaturas y el empleo de recubrimientos protectores contribuirá significativamente al desarrollo de plantas de vapor supercríticas con mayores eficiencias y en consecuencia con una reducción importante de CO<sub>2</sub>.



### Desarrollo de Materiales

**Figura 44: Eficiencia de plantas que emplean carbón como combustibles en función de la temperatura y de los materiales correspondientes.**

**Fuente: VGB Power Tech 1 (2001), 38**

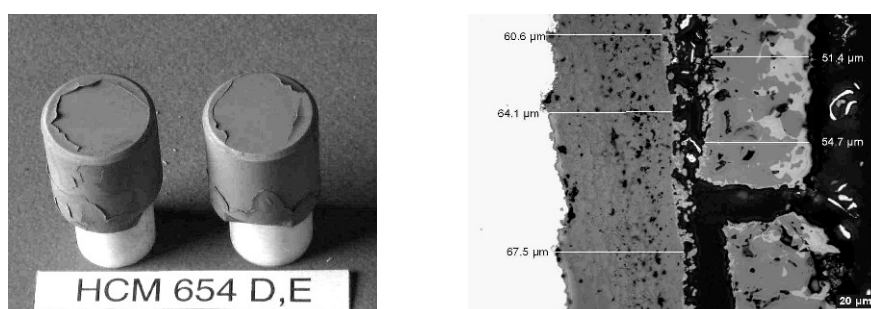
A 650°C la oxidación de aceros ferríticos en vapor es mucho mayor que en aire, y además la concentración crítica de Cr para formar la capa protectora y estable de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o de (Cr, Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es alta. Por otra parte se ha llegado a sugerir que el H<sub>2</sub>O reduce la estabilidad del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o provoca su descomposición. Otros autores mantienen que el vapor provoca la disolución de iones H<sup>+</sup> en el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mejorando su conductividad iónica, y por tanto disminuyendo sus propiedades protectoras. Otro tercer grupo sugiere que lo que se produce es la formación de oxihidróxidos volátiles

como  $\text{CrO}_2\text{OH}$  o  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ . Sobre los aceros ferríticos con un contenido en Cr menor del 9%, forma una capa de productos de oxidación constituidos preferentemente por una capa externa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y otra interna de espinela tipo  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  [135,136,169,170,171,88].

Cuando se eleva la temperatura de operación de estos aceros, en las zonas expuestas al vapor se forma una capa muy gruesa de productos de corrosión de varios cientos de micras de espesor como se ve en la figura 45, que comienza a producir un efecto aislante, con un aumento local de temperatura (de hasta  $50^\circ\text{C}$ ) ya que el óxido que actúa como una barrera térmica provoca un recalentamiento del metal base, con lo cual el material ya no trabaja en las condiciones iniciales diseñadas, provocando el consiguiente fallo del material.

La capa de óxido puede, por otro lado, desprenderse y erosionar partes de la turbina o del sistema situadas aguas abajo o también causar obstrucciones. Cabe mencionar que en las plantas actuales existen zonas que se sobrecalientan al sufrir oxidación por vapor.

Existen otros resultados directos derivados del proceso de corrosión como son la pérdida de material en la sección asociada con la formación de óxidos de gran espesor que reduce la capacidad de carga, pudiendo no ser demasiado importante en tuberías de gran espesor, pero si en las más finas poniendo en peligro la instalación.



**Figura 45. Probetas de P91 sometidas a oxi-dación por vapor a  $650^\circ\text{C}$  después de 3000 h en el “bypass” de una turbina. Cortesía de Alstom, Westafallen, Alemania.**

El problema no es tanto el coste económico de retirar ese material y cambiarlo por uno nuevo, sino que produce paradas en las plantas cuyo coste aproximado es del orden de 100.000 dólares por día. Superponiéndose al desgaste del resto de los materiales al someterlos a un desgaste cíclico al apagar y encender la planta.

Los trabajos desarrollados en el cuadro de las acciones COST 50, 501 y 522 y 536 han demostrado que resulta muy difícil, sino imposible, desarrollar un material estable tanto mecánicamente como químicamente en atmósfera corrosiva a 650°C, cuyo costo sea rentable<sup>[173]</sup>. Por esta razón, se ha comenzado a estudiar la viabilidad del uso de recubrimientos también dentro del marco de estas acciones COST sobre materiales con resistencia a la fluencia en caliente. Estas acciones han sido promovidas por la Comisión Europea para desarrollar nuevos materiales que permitan elevar la temperatura en las plantas de generación eléctrica, y resultan de la necesidad de la industria europea. En dichas acciones se agrupan universidades, centros públicos de investigación, centros tecnológicos, pymes y grandes industrias de todos los países de la Unión Europea.

Una situación similar surgió en las turbinas de gas, hace 60 años. Los componentes de las zonas calientes de las turbinas de gas están hechos de superaleaciones desarrolladas para soportar altas temperaturas, en condiciones en que las tensiones mecánicas son relativamente altas y en las que se requiere una alta estabilidad superficial. Sin embargo, durante la década de 1950-60, se hizo evidente que las composiciones que aumentaban la resistencia mecánica de estos materiales y aquellas que ofrecían una óptima protección contra ambientes agresivos no eran compatibles. Esto, condujo a la idea de emplear recubrimientos protectores sobre materiales con alta resistencia mecánica. En la actualidad, tanto las turbinas aeronáuticas como las de generación eléctrica funcionan a temperaturas comprendidas entre 900 y 1400°C, gracias al uso de estos recubrimientos, indispensables para su correcto funcionamiento. Los recubrimientos usados actualmente han pasado de los más antiguos aluminuros de níquel o cobalto producidos mediante difusión mediante cementación<sup>[179-180]</sup> o CVD<sup>[181-182]</sup> (deposición química en fase vapor), siguiendo con las adiciones de otros metales como cromo, platino, etc. Hasta llegar a los recubrimientos tipo del tipo MCrAlY, donde la M suele ser Ni, Co o Fe o cualquier mezcla de los tres y con porcentajes de Cr de entre el 20 y 40 % en peso, el Al entre el 5-20% y el Y en torno al 0.5%. La aplicación de este tipo de barreras térmicas se puede realizar por las técnicas de proyección térmica por



plasma a presión reducida o por la ebPVD (deposición física en fase vapor mediante haz de electrones). Hasta las actuales barreras térmicas usando recubrimientos del tipo MCrAlY con una capa superior de Zirconia estabilizada con Ytria<sup>[192-193]</sup>.

Los materiales que se han propuesto en la acción COST 522<sup>[111]</sup> y que el resto de proyectos europeos acuerdan para la fabricación de componentes de turbinas, calderas y tuberías, son aceros ferríticos de alta resistencia a la fluencia pero baja resistencia a la oxidación, con un contenido en cromo que varía desde el 2 al 12% como puede verse en la figura 46.

Aceros	Especificación		Composición Química (% peso)												
	ASME	JIS	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Co	V	Nb	B	N	Others	
2Cr	T22 (2.25Cr-1Mo)	T22	STBA24	0.12	0.3	0.45	2.25	1.0	-	-	-	-	-	-	
	HCM2S (2.25Cr-1.6WVNb)	T23	STBA24J1	0.06	0.2	0.45	2.25	0.1	1.6	-	0.25	0.05	0.003	-	
9Cr	T9(9Cr-1Mo)	T9	STBA26	0.12	0.6	0.45	9.0	1.0	-	-	-	-	-	-	
	HCM9M(9Cr-2Mo)	-	STBA27	0.07	0.3	0.45	9.0	2.0	-	-	-	-	-	-	
	T91(9Cr-1MoVNb)	T91	STBA28	0.10	0.4	0.45	9.0	1.0	-	-	0.20	0.08	-	0.05	
	NF616(9Cr-0.5Mo-2WVNb)	T92	STBA29	0.07	0.06	0.45	9.0	0.5	1.8	-	0.20	0.05	0.004	0.06	
	Tempaloy F-9(9Cr-1MoVNb)	-	-	0.06	0.5	0.60	9.0	1.0	-	-	0.25	0.40	0.005	-	
	EM12 (9Cr-2MoVNb)	(NFA49213)	-	0.10	0.4	0.10	9.0	2.0	-	-	0.30	0.40	-	-	
12Cr	HT91(12Cr-1MoV)	(DIN X20CrMoV121)	-	0.20	0.4	0.60	12.0	1.0	-	-	0.25	-	-	0.5Ni	
	HT9(12Cr-1MoWV)	(DIN X20CrMoWV121)	-	0.20	0.4	0.60	12.0	1.0	0.5	-	0.25	-	-	0.5Ni	
	HCM12(12Cr-1Mo-1WVNb)	-	SUS410J2TB	0.10	0.3	0.55	12.0	1.0	1.0	-	0.25	0.05	-	0.03	
	HCM12A(12Cr-0.4Mo-2WCuVNb)	T122	SUS410J3TB	0.11	0.1	0.60	12.0	0.4	2.0	-	0.20	0.05	0.003	0.06	
	NF12(11Cr-2.6W-2.5CoVNbB)	-	-	0.08	0.2	0.50	11.0	0.2	2.6	2.5	0.20	0.07	0.004	0.05	
	SAVE12(11Cr-3W-3CoVNbTaN)	-	-	0.10	0.3	0.20	11.0	-	3.0	3.0	0.20	0.07	-	0.04	
														0.07Ta 0.04Nb	

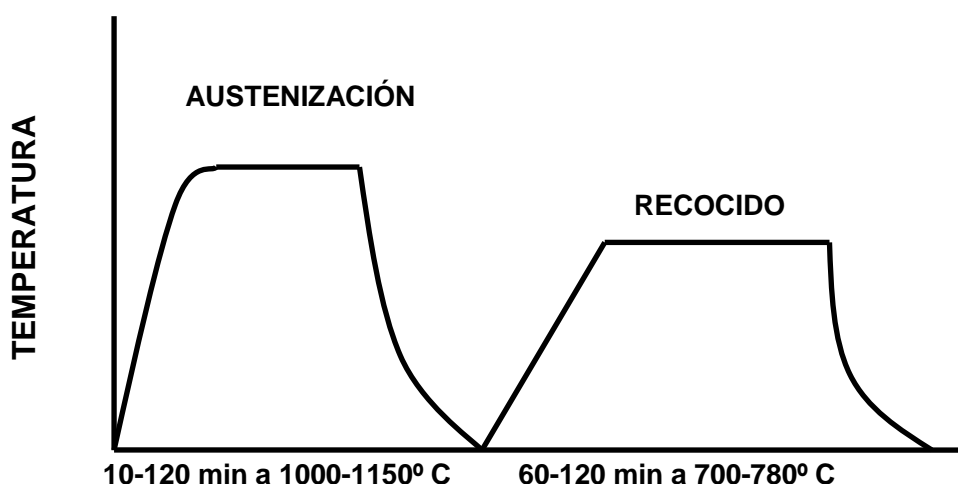
**Fig. 46: Composición química de los aceros más usados para la fabricación de calderas en el marco del proyecto COST 522.**

Este trabajo de investigación nace dentro de un proyecto pionero en Europa<sup>[112]</sup> ya que únicamente aparecen trabajos referidos a recubrimientos protectores contra el vapor 30 años atrás en Estados Unidos y fueron desarrollados por EPRI (Electric Power Research Institute). El estudio se basó principalmente en la protección de los tubos intercambiadores de acero de la caldera de combustión con un contenido en peso de cromo del 2,25%, y para el caso de los aceros inoxidables austeníticos.

Los recubrimientos estudiados incluyeron: cromizados<sup>[113]</sup>, cromatados, aplicaciones de recubrimientos cerámicos del tipo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aplicaciones de capas de aluminio por inmersión en aluminio fundido, de capas de Si y la aplicación de níquel químico ("electroless" <sup>[114,115]</sup>). Para esos tipos de recubrimientos, y en ensayos a 650°C durante 2500 horas, se concluyó que el único recubrimiento viable era el de cromo; sin embargo esta alternativa no es actualmente posible debido al empleo de Cr6+ en ese tipo de baños de tratamiento, puesto que al ser esta especie altamente

cancerígena, la legislación medioambiental actual impone condiciones muy restrictivas (y que cada vez lo serán más) que resultan en costos que comienzan a ser prohibitivos. Debido a estos problemas, se trató de aplicar cromo mediante cromizado, pero las temperaturas que tenían que emplearse, en torno a los  $875^{\circ}\text{C}$ , la hacían inviable para su empleo sobre sustratos ferríticos, empleados en la construcción de turbinas de vapor ya que los materiales no pueden ser sometidos a temperaturas por encima de  $715^{\circ}\text{C}$  sin perder sus propiedades mecánicas<sup>[181]</sup>.

Este aspecto importante y que delimita como en el caso del cromizado, el tipo de recubrimiento así como el tipo de técnica de aplicación, es el procesado del acero ferrítico en el cual se van a depositar los recubrimientos, ya que existen ciertas temperaturas de trabajo que podrían afectar negativamente a las propiedades mecánicas del material base. Los tratamientos en el procesado del acero ferrítico P92, estudiado en este trabajo vienen descritos en la figura 47.



**Fig. 47: Tratamientos en el procesado del acero ferrítico**

Tras los trabajos realizados en EEUU dentro del proyecto (EPRI), se abrió un periodo de unos 20 años, donde no había aparecido ninguna publicación en este campo, y es en 1988 cuando una actividad dentro de la acción COST 522, en la cual ingreso el INTA, se plantea la viabilidad de usar recubrimientos para prevenir la oxidación de ciertos componentes en las futuras supercríticas plantas de generación de energía por vapor de agua con una temperatura de trabajo de  $650^{\circ}\text{C}$ .

Dentro de la Acción COST 522 que concluyó en 2003, el Área de Materiales Metálicos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) ha estado estudiando varias alternativas basadas en la aplicación de "slurries" o suspensiones de partículas metálicas, y por proyección térmica, y por su parte Alstom (Alemania) ha estado explorando la aplicación por electroless de Ni, empleando para ello varios sustratos<sup>[131,127]</sup>. Todos estos recubrimientos están disponibles en el mercado pero fueron diseñados para otras aplicaciones como son las turbinas de aviación y de generación de energía. Por ejemplo, los primeros intentos de aplicación de recubrimientos por electroless de Ni (con alto contenido en P), han dado como resultado recubrimientos con alto contenido en grietas, y oxidación del sustrato a través de las mismas.

Desde entonces y viendo los resultados prometedores surgieron grupos de trabajo como en Diciembre de 2002 donde comenzó un proyecto europeo dentro del 5º programa MARCO, denominado ("COATINGS FOR SUPERCRITICAL STEAM CYCLES" - SUPERCOAT), liderado por Alstom y en el que la Universidad Complutense de Madrid (UCM) participa como socio con la colaboración del INTA como subcontratista.

El objetivo principal de este proyecto es el de mejorar los recubrimientos ensayados en la acción COST 522 y anteriormente mencionados constituidos por recubrimientos formadores de capas protectoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para conseguir una vida útil de 100.000 h. y por otra parte el de entender los mecanismos de protección y degradación de los mismos.

Además de las técnicas anteriormente descritas, en SUPERCOAT también se ha incluido la aplicación de aluminio mediante cementación<sup>[174]</sup> y la aplicación de óxidos mediante slurry<sup>[175]</sup>. En el primer caso, se han obtenido recubrimientos muy similares a los depositados por slurry pero con mejor acabado superficial y en el segundo, los resultados obtenidos indican que no se pueden emplear recubrimientos basados en  $\text{SiO}_2$  ya que en atmósfera de vapor, se forman hidróxidos volátiles que se evaporan y que pueden redepositarse causando erosión a los componentes que se encuentran corriente abajo. Hasta el momento, la mejor alternativa y la elegida para este trabajo es la aplicación de Al mediante "slurry" ya que la cementación requiere introducir el componente en una retorta con lo que en el caso de grandes componentes como rotores, carcasas y tubos este proceso no es práctico.

En lo que se refiere a la erosión-corrosión en calderas, paredes de agua y tubos intercambiadores de calor empleados para la generación de vapor, está depende del tipo de combustible (carbón, biomasa, etc.), posición, temperatura, etc. Hay varios trabajos publicados en la literatura relativos al uso de recubrimientos para este tipo de aplicación. Por ejemplo, la vida de aceros de baja aleación puede ser incrementada si se aluminiza y se lleva a cabo un cromizado<sup>[176]</sup>. También se han estudiado recubrimientos depositados por láser y proyección térmica por arco eléctrico y los resultados, aunque relativamente, indican que la porosidad y microgrietas conducen a la corrosión del sustrato aunque esto puede ser mejorado por tratamiento con láser<sup>[177, 178]</sup>.

Recubrimientos parecidos a los elegidos en este trabajo podemos observar en los trabajos de Pint, Zhang y colaboradores, al depositar aluminuros sobre aceros ferríticos y austeníticos mediante la técnica de CVD usando como precursores el  $\text{AlCl}_3$  y el  $\text{H}_2$  a  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ <sup>[183]</sup>. La estructura de este tipo de recubrimiento se basa en dos capas, una exterior de 3 a  $25\text{ }\mu\text{m}$  de espesor rica en Al (25 at.-%) y otra interior de 60 a  $275\text{ }\mu\text{m}$  donde se observa una pérdida de aluminio se forma gradual según nos adentramos en las misma, acompañada de unos precipitados aciculares de  $\text{AlN}$ . Este tipo de recubrimientos se han ensayado en dos condiciones de oxidación cíclica en aire, con un contenido del 10% en volumen de agua a  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , donde los resultados indican la formación de grietas que se propagan hacia el sustrato después de 200 ciclos térmicos de corta duración (1 h a  $700^\circ\text{C}$  y 10 min a temperatura ambiente) si embargo para ciclos más largos de (100 h a  $700^\circ\text{C}$  y 10 min a temperatura ambiente) el recubrimiento se mantiene protector al menos hasta las  $14000\text{h}$ <sup>[184-186]</sup>.

Recubrimientos de difusión de aluminuros, silicatos y aluminuros modificados con Si también observamos en los trabajos de Pérez y colaboradores depositando los mismo mediante la técnica de FBCVD (CVD por lecho fluidizado) a presión atmosférica<sup>[187-189]</sup>, con esta técnica a diferencia de la CVD, se pueden recubrir aluminuros a temperaturas por debajo de los  $700^\circ\text{C}$ . La microestructura obtenida por esta técnica es parecida a la obtenida mediante slurry pero obteniendo recubrimientos más delgados, del orden de las  $10\text{ }\mu\text{m}$ , sin grietas. Los resultados de los ensayos de estos recubrimientos en un ensayo de oxidación por vapor de agua a  $650^\circ\text{C}$  muestran como a  $10.000\text{h}$  de ensayo, el recubrimiento empieza a fallar, observándose oxidación del sustrato probablemente debida a la baja concentración de aluminio.

Investigaciones de recubrimientos de aluminio generados por pack cementation usando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como activador para superficies interiores de los intercambiadores de calor, observamos en los trabajos de Rohr y Schütze, donde la microestructura de los mismos, consiste en una capa espesa y densa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  a  $650^\circ\text{C}$ <sup>[190,191]</sup>. Esta técnica no es apropiada para recubrir grandes componentes debido a que es necesario enterrar la pieza.

Recubrimientos generados por proyección térmica mediante plasma en Aire de Aluminio y de variaciones de NiCr han sido estudiados como protectores frente a la oxidación en Vapor, pero como observamos en los trabajos de Abe, Sundararajan y colaboradores, este tipo de recubrimientos con la técnica elegida presentan mucha porosidad en la capa, con lo que al meterlos en vapor a  $650^\circ\text{C}$  sufren oxidación del sustrato a través de los poros<sup>[161,194]</sup>.

Por tanto, tras la evidencia de la falta de material estructural capaz de vencer el dualismo existente entre resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación a temperaturas de  $650^\circ\text{C}$  y presiones de 280 bar, nace este trabajo de Tesis con la idea de encontrar recubrimientos de bajo coste y aplicabilidad factible, capaces de ofrecer y aportar el mecanismo de protección necesario para que el material mantenga sus propiedades mecánicas.

Otra novedad surgida en este trabajo, está relacionado con la dificultad de probar los recubrimientos en las propias plantas de generación de energía por vapor de agua, debido al excesivo coste que conlleva cada una de sus paradas, lo que hace inevitable la necesidad de fabricar un ensayo en laboratorio, capaz de plasmar lo más fielmente posible los fenómenos que ocurren en planta.

## CAPÍTULO 11

---

---

### OBJETIVO DEL ESTUDIO

---

## 11 OBJETIVO DEL ESTUDIO.

Debido a las complicaciones del proceso tecnológico, hace varios años grupos investigadores de todo el mundo vienen realizando proyectos<sup>[116]</sup> para dar solución a los problemas de desarrollo de nuevos materiales cuyas propiedades críticas son la compaginación de una buena resistencia a la fluencia y una buena resistencia a la oxidación en vapor a temperaturas mayores a las actuales.

Las centrales térmicas de carbón convencionales, donde se hace hervir el agua a fin de generar vapor que a su vez activa una turbina, tienen una eficacia del 32%. Las centrales supercríticas (SC) y ultra supercríticas (USC) funcionan a temperaturas y presiones por encima del punto crítico del agua, es decir, por encima de la temperatura y la presión en las que las fases líquida y gaseosa del agua coexisten en equilibrio. En este punto, al no existir diferencia entre agua gaseosa y agua líquida, en las centrales supercríticas (SC) y ultra supercríticas (USC), la eficiencia se hace mayor (por encima del 45%) requiriendo menos carbón por megavatios/hora. Esto da lugar a emisiones más bajas (como las de dióxido de carbono y mercurio), ya menores costos de combustible por megavatio.

No es algo nuevo y nos sirve el caso danés como ejemplo para ilustrar la apuesta por el potencial de las centrales de carbón pulverizado con parámetros supercríticos. Dinamarca apostó en 1989 por este desarrollo, si bien, las primeras unidades llevadas a la práctica, usaron los parámetros casi convencionales (250 bar / 540-560°C). Actualmente hay operativas 8 plantas, las dos últimas (Skaerbaek 3, Nordjylland 3) alcanzan los 290 bar y 580° C (USC - Ultrasupercríticas). El rendimiento medio alcanzado por las primeras unidades durante el periodo 95-97 fue del 45%.

Por lo tanto no debemos pararnos aquí, y es necesario seguir mejorando los materiales para poder aumentar la temperatura y presión de la planta a valores de 650°C y 300 bar o superiores para ir aumentando significativamente la eficiencia de las mismas y así además de un mejor rendimiento, conseguiremos una mayor sostenibilidad medioambiental.

El Área de Materiales Metálicos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) ha participado, dentro del marco de la Unión Europea, en los tres proyectos pioneros en Europa, que se enumeran a continuación dedicados a desarrollar

materiales y recubrimientos para operar en las condiciones que imponen las nuevas plantas de generación de energía. Estos proyectos son:

- “Feasibility Study of the Use of Coatings for High Temperature Steam Power Plant (viabilidad del uso de recubrimientos para su aplicación a altas temperaturas en plantas de generación de energía por vapor) ” que se enmarca en el ámbito la acción COST 522: Electricity Generation in the 21<sup>th</sup> Century; ultra-efficient, low emission plants”<sup>11</sup> que se ha desarrollado desde el año 1999 hasta el año 2003 con financiación por cuenta de cada país implicado y que surge a raíz de la propuesta de un problema por parte de la industria.
- “Coatings for Supercritical Steam Cycles (SUPERCOAT)”<sup>[117]</sup> con una duración de 36 meses y que ha finalizado en Mayo de 2006. Financiado íntegramente por la Unión Europea y centrado exclusivamente en el desarrollo de recubrimientos para los materiales que operan en plantas de generación de energía por incineración de carbón como combustible fósil.
- “Influence of minor alloying elements on the degradation mechanism of environmentally friendly steam oxidation resistant aluminide coatings ( influencia de los elementos minoritarios en los mecanismos de degradación de los recubrimientos de “slurry” de aluminio) ” que se enmarca dentro del ámbito de la acción COST 536 que puede considerarse como una continuación de la acción COST 522 desarrollada anteriormente.

El interés por el empleo de recubrimientos en componentes de plantas generadoras mediante vapor es pues bastante reciente en España y Europa, aumentando de forma significativa el mismo por parte de los fabricantes. Por esta razón este proyecto tiene como objetivo principal.

1. Optimizar y alargar la vida de las nuevas plantas generadoras de energía por vapor, con el menor coste posible y la mayor versatilidad, impidiendo la oxidación en vapor a altas temperaturas de los materiales de bajo contenido en Cr. por al menos 100.000h, que es el tiempo mínimo en el cual, estas plantas realizan el mantenimiento ordinario de las mismas. Es decir es el tiempo donde por aspectos ajenos al material es necesario realizar una parada de la planta para supervisar todos sus componentes.



Este objetivo lleva asociado dos aspectos altamente importantes como son, la reducción de los costes y la mejora medioambiental puesto que;

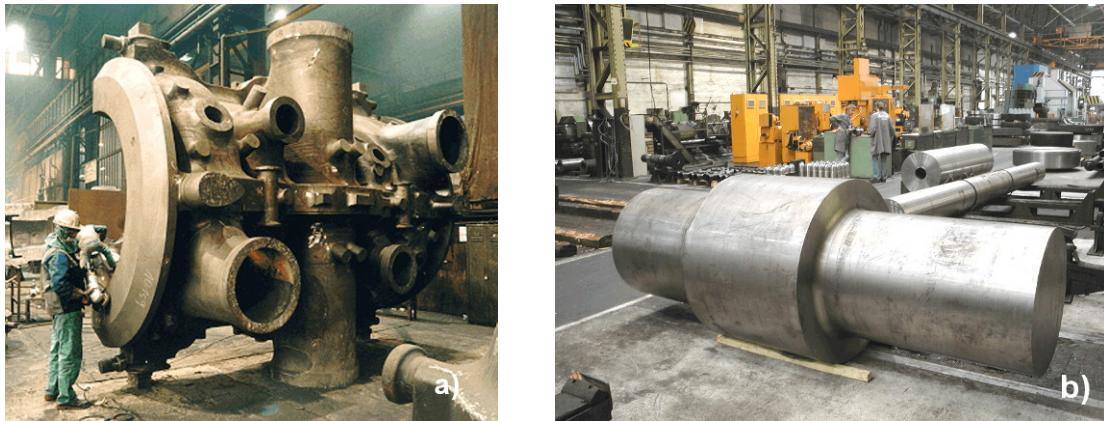
- 1.1 Estos recubrimientos, al proteger al material a estas nuevas altas temperaturas, contribuyen al aumento de la eficiencia energética de las plantas, al requerir una menor cantidad de combustible, por lo cual, un menor coste, para obtener la misma cantidad de potencia eléctrica por hora.
- 1.2 Por otro lado, al bajar el contenido de combustible quemado, se reducen considerablemente las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera. Con lo que se favorece a minimizar el impacto medioambiental de este tipo de procesos.

Para lograrlos se plantean las siguientes estrategias:

- a) Explorar la aplicación de recubrimientos protectivos fundamentados en aleaciones de Al, Ni, Cr, Co y Fe, los cuales son capaces de la formación de óxidos protectores frente a la oxidación a altas temperaturas aplicados sobre los aceros de bajo contenido en Cr.
- b) El uso de dos técnicas altamente industrializadas, de generación de recubrimientos potencialmente apropiadas, como son la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) y la de generación de recubrimientos por “slurry” que:
  - i. Permiten generar recubrimientos a partir de aleaciones de los elementos anteriormente citados sin afectar a las buenas propiedades estructurales del material de bajo contenido en Cr actualmente utilizado.
  - ii. Recubrir tanto pequeños y sobre todo grandes componentes de las plantas de generación de energía, como son en particular los tubos por donde circula el vapor, los rotores de turbina (ver figura 48), las carcasas e incluso los alabes, contribuyendo a que permanezcan en servicio al menos las 50.000 o 100.000 horas de operación a 650°C bajo alta presión de vapor de agua. Esta versatilidad del uso de

estas técnicas, favorece enormemente, el escalado del trabajo en laboratorio a la pieza industrial.

- b. Reducir costes, debido a su simple funcionamiento, aspecto evidente en la técnica de generación de recubrimientos tipo “Slurry”, donde los bajos costes de la aplicación de estos recubrimientos, la hace altamente atractiva para la Industria.



**Figura 48. Componentes de turbina de vapor: a) carcasa, b) rotor ( $\varnothing = 1200\text{cm}$ ). Voest Alpine, Linz Austria**

c) Fabricar un ensayo de oxidación por vapor de agua a  $650^{\circ}\text{C}$  y presión atmosférica, que simule las condiciones lo más fielmente posible, a las que ocurren en lado vapor de la planta y así, poder realizar un estudio de los recubrimientos a escala laboratorio que sean extrapolables a la realidad, sin necesidad de tener que pedir permisos a la industria para poder montar laboriosos y costosos “By Pass Tests” en sus plantas.

## **CAPÍTULO 12**

---

---

### **PARTE EXPERIMENTAL**

---

## 12.1 ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO

La parte experimental ha pasado por la elección del material base y de la selección de los recubrimientos más adecuados para protegerlo, así como la técnica mejor de hacerlo, con la idea de obtener un material que, sometiéndolo a las condiciones de ensayo, lo más similares posibles a las condiciones reales que ocurren en planta, sea capaz de mantener su funcionalidad el mayor tiempo posible. Este material se irá estudiando tanto gravimétricamente como microestructuralmente a lo largo del ensayo para poder seguir su evolución

En el esquema de la figura 49 se resume la secuencia de la experimentación realizada, para posteriormente ver los parámetros más relevantes dentro de cada apartado.



**Fig. 49: Esquema del Procedimiento Experimental.**

### 11.1.1 SELECCIÓN DE MATERIAL BASE

Los sustratos principales que se van a utilizar en la experimentación son aceros ferrítico-martensíticos, que como se comentó en el apartado correspondiente a la introducción teórica, se utilizan en diferentes componentes de las plantas de generación de energía por vapor de agua, tales como, los intercambiadores de calor, paredes de agua, válvulas o incluso en los rotores de las turbinas. Se seleccionaron dos tipos de aceros ferrítico-martensíticos para realizar sobre ellos los diferentes recubrimientos.

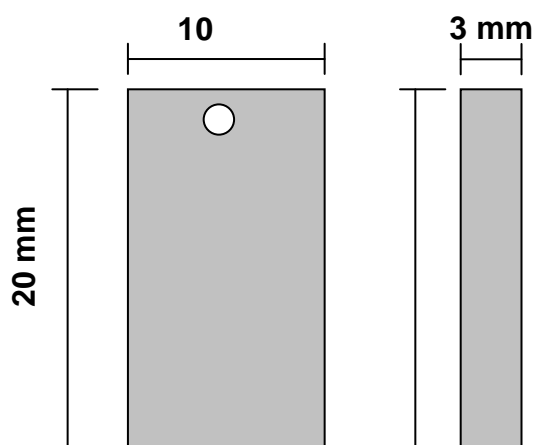
- **P91** (ASME estándar A335) <sup>[118]</sup>. Es un acero 9% Cr desarrollado inicialmente por la compañía japonesa “Nipon Steel Corporation”. Su estructura se compone por placas de martensita con una dispersión de carburos  $M_{23}C_6$  precipitados durante el templeado. Estos precipitados se encuentran tanto en los límites de grano como en la matriz. También precipitan otro tipo de compuestos, como los carbonitruros de niobio, Nb(C,N) y nitruros, como los de vanadio, VN. Los compuestos de niobio y vanadio son beneficiosos para mejorar la resistencia a la fluencia en caliente (creep) <sup>[119-121]</sup>.
- **P92** (ASME estándar A213 o A335). Este acero también es del tipo 9% Cr, y con una microestructura martensítica similar al P91, donde también aparecen los precipitados descritos en el caso del acero P91. También ha sido desarrollado por la compañía japonesa “Nipon Steel Corporation”, bajo la designación NF616<sup>[122]</sup>, pero es suministrado además por compañías europeas, como Vallourec-Manessman<sup>[123, 124]</sup>. La principal diferencia de este sustrato con el acero P91 es la sustitución de parte del molibdeno introducido como elemento aleante por el elemento Wolframio<sup>[16]</sup>, el cual precipita en forma de fases Laves en la matriz a elevadas temperaturas<sup>[123]</sup>. La introducción del Wolframio hace que el comportamiento mecánico a elevadas temperaturas se vea mejorado con respecto al P91, ya que la resistencia a la fluencia en caliente se ve incrementada. Pero este cambio en los elementos de aleación provoca una mayor degradación del material durante su vida en servicio, como consecuencia de procesos de oxidación en presencia de vapor de agua a elevadas temperaturas.

Las composiciones en porcentaje en peso de los sustratos utilizados para la fabricación de las probetas de ensayo están expuestas en la tabla 3. Estos aceros ferríticos-martensíticos de bajo contenido en Cr con un porcentaje aproximado del 9 % en peso, fueron facilitados por la empresa alemana Alstom Power.

DENOMINACIÓN	C	Cr	Mo	W	Mn	Ni	Si	S	N	P
P 91	0,100	8,900	0,920	-	0,460	0,330	0,480	0,002	0.050	0.013
P 92	0,106	8,960	0,470	1,840	0,450	0,060	0,040	0,001	0.050	0.011

**Tabla 3: Composición química en tanto por ciento de los aceros base Fe utilizados.**

Las dimensiones aproximadas de las probetas utilizadas para realizar los ensayos son 20 x 10 x 3 mm, ver figura 50.



**Fig. 50: Dimensiones material base del estudio.**

Puesto que el aspecto económico es relevante en cualquier proceso Industrial, se realizó primeramente, un estudio de viabilidad para el uso de aceros de bajo contenido en Cr (P22 y P23) y en consecuencia, bajo coste. Estos aceros de bajo

contenido en cromo tienes unas excelentes propiedades mecánicas a altas temperaturas pero una baja resistencia a la oxidación por vapor. Para solventar este último aspecto, los materiales fueron recubiertos y comparados con el acero de mayor contenido en Cr (P92) igualmente recubierto.

La composición en porcentaje en peso de los aceros con bajo contenido en Cr, utilizados para la fabricación de las probetas de ensayo está expuesta en la tabla 4. Estos aceros con un porcentaje aproximado en Cr del 2 % en peso, fueron facilitados por la empresa alemana Alstom Power.

DENOMINACION	C	Cr	Mo	W	Mn	Ni	Si	S	N	P
P 22	0.130	2.310	0.960	-	0.540	-	0.290	0.028	0.009	0.026
P 23	0.070	2.080	0.080	1.650	0.540	-	0.280	0.004	0.012	0.008
P 92	0,106	8,960	0,470	1,840	0,450	0,060	0,040	0,001	0.050	0.011

**Tabla 4: Composición química en tanto por ciento de los aceros base Fe utilizados.**

#### 11.1.2 RECUBRIMIENTOS SELECCIONADOS.

Después de ver las características principales de los distintos tipos de recubrimientos que aparecen en la revisión bibliográfica<sup>[47]</sup>, el Área de Materiales Metálicos del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial y en particular el Laboratorio de Procesos y Tecnología participo dentro en una actividad pionera en Europa, basada en el desarrollo de nuevos recubrimientos para la protección de algunos componentes de las plantas de generación de energía por vapor de agua, eligiendo como candidatos, los recubrimientos cuyo potencial sea el de la resistencia a la oxidación altas temperaturas en presencia de 100% vapor de agua, sin olvidarse de propiedades como la de resistencia al desgaste, al impacto y la erosión.

Partiendo de estas premisas, se buscaron aleaciones con capacidad de formación de óxidos tales como ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ), cuyo objetivo sea el de proteger frente a la oxidación a altas temperaturas al acero de bajo contenido en Cr.

Como de nuevo, un aspecto importante a tener siempre en cuenta que se busca implantar algo industrialmente es el aspecto económico, La elección de los recubrimientos se seleccionó en base a su relativo bajo coste.

Se han usados dos técnicas de aplicación, una mediante aplicación por pincel de pintura pensando en abaratar costes de producción, y otra menos económica pero reconocida mundialmente como técnica más eficaz para la generación de recubrimientos en grandes componentes, como es la técnica de Proyección Térmica por Alta Velocidad o HVOF.

Para el recubrimiento aplicado **mediante pincel**, se usó una pintura que se utilizó para recubrir los sustratos a estudio (cuya composición se muestra a continuación) ha sido la denominada IPCOTE 9183 (fabricada por la empresa inglesa Indestructible Paints):

- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : 2.5%-10%
- $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 10%-25%
- Al en polvo: 25%-50%.

Como disolvente de la pintura se empleó agua y en pequeñas concentraciones ácido crómico.

Tras un primer estudio de este “slurry”, se trabajo paralelamente a éste, realizando modificaciones del mismo con la idea de mejorar sus prestaciones, para ello se hizo un estudio con dos posibles aleantes (Si, Ni) que favoreciesen la estabilización del intermetálico para evitar o retardar la interdifusión del aluminio desde el recubrimiento hacia el sustrato y así evitar la degradación de este tipo de recubrimientos.

Por un lado se añadió Si en polvo en varias concentraciones (desde el 1 hasta el 20% en peso). Pero para concentraciones por debajo del 5% no se apreció diferencias en la microestructura, únicamente se apreciaba pequeñas disoluciones de Si en las distintas fases del intermetálico sin llegar a ser suficiente para su finalidad, por tanto se trabajo con el 20% de Si.



Por otro lado se empleó el Ni mediante una capa electrodepositada por la empresa ITP, seguida de la aplicación del “slurry” de aluminio con su subsiguiente tratamiento térmico de difusión.

Los recubrimientos aplicados mediante la **técnica de HVOF**, se muestran a continuación en la tabla 5, donde se muestra la identificación comercial de los diferentes materiales seleccionados, y a continuación, en tabla 6, se muestra la composición Química de cada uno de ellos mediante porcentajes en peso.

<b>NOMBRE COMERCIAL</b>	<b>COMPAÑIA</b>	<b>PRODUCCION</b>	<b>TAMAÑO DE PARTÍCULA (µm)</b>
Metco 43FN-S	Sulzer Metco	Atomizada por agua	- 63 + 10
Diamalloy 2001	Sulzer Metco	Atomizada por gas	- 45 + 15
430L	Osprey/SandviK	Atomizada por gas	-22
420M/A	Osprey/SandviK	Atomizada por gas	-22
SHS7170	Nanosteel	Atomizada por gas	-53 + 15
Fe16%Al	Osprey/SandviK	Atomizada por gas	-22
Fe32%Al	Osprey/SandviK	Atomizada por gas	-22
HEXA 13	SNMI	Atomizada por gas	- 63 + 25
THERMOTEC 18943	Tafa-Castolin	Atomizada por gas	- 90 + 25

**Tabla 5: Lista de los recubrimientos seleccionados para su estudio.**

% en Peso	Fe	Cr	Al	Ni	Si	B	Co	Mo	C	Mn	W
<b>Metco 43FN-S (Ni20Cr)</b>	-	20	-	80	-	-	-	-	-	-	-
<b>Diamalloy 2001 (NiCrBSi)</b>	4	17	-	70	4	4	-	-	1		-
<b>430L (Fe17Cr)</b>	81	17	-	-	<1	-	-	-	<1	1	-
<b>420M/A (Fe50Cr)</b>	45	50	-	-	2	-	-	-	1	2	-
<b>SHS7170 (AAD)</b>	21	20	-	-	2	5	-	5	2	5	10
<b>Fe16%Al</b>	84	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Fe32%Al</b>	68	-	32	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>HEXA 13 (AlFeCoCr)</b>	13	12	54	-	-	-	21	-	-	-	-
<b>THERMOTEC 18943 (FeCrAl)</b>	65	27	6	-	1	-	-	1	-	-	-

**Tabla 6: Composición química en porcentaje en peso, de los diferentes recubrimientos seleccionados para aplicar mediante HVOF.**

Como puede observarse en la tabla, los recubrimientos seleccionados se pueden dividir en dos grupos, un primer grupo, con alto contenido en Cr el cual se caracteriza por su alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas debido a la formación de la capa protectora  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , acompañado en dos de los casos por un elemento, Ni, que encarece el producto, pero que le confiere una gran tenacidad, Por otro lado encontramos un grupo rico en Al el cual le confiere una alta resistencia a la oxidación debido a la formación de una capa exterior de alúmina protectora. En este grupo hemos añadido recubrimientos con contenido en cromo, el cual reduce el requerimiento de Al para la formación de la misma<sup>166</sup>.

Otros elementos minoritarios, como por ejemplo el Co también aporta estabilidad microestructural y tenacidad<sup>166</sup>.

### 11.1.3 TÉCNICA DE DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE “SLURRIES”.

Para la aplicación de la pintura, fue obligatorio el trabajo bajo una campana extractora de gran potencia y el uso de máscaras de protección respiratorias debido a que el cromo VI tiene un alto poder cancerígeno. Asimismo, se recomendó el empleo gafas de seguridad y vestuario adecuado (guantes resistentes a disolventes orgánicos, batas de laboratorio...)

La técnica de aplicación de “slurry” de aluminio ha constado de los siguientes pasos:

1. Los sustratos han sido desbastados con lija de SiC de tamaño de grano de 180 micras y posteriormente se limpiaron sumergiendo las muestras en acetona dentro de un baño de ultrasonidos como el de la figura 51, durante varios minutos para evitar posibles restos de suciedad que afecten negativamente en la adherencia del recubrimiento y/o a la interdifusión entre el aluminio y el material base.



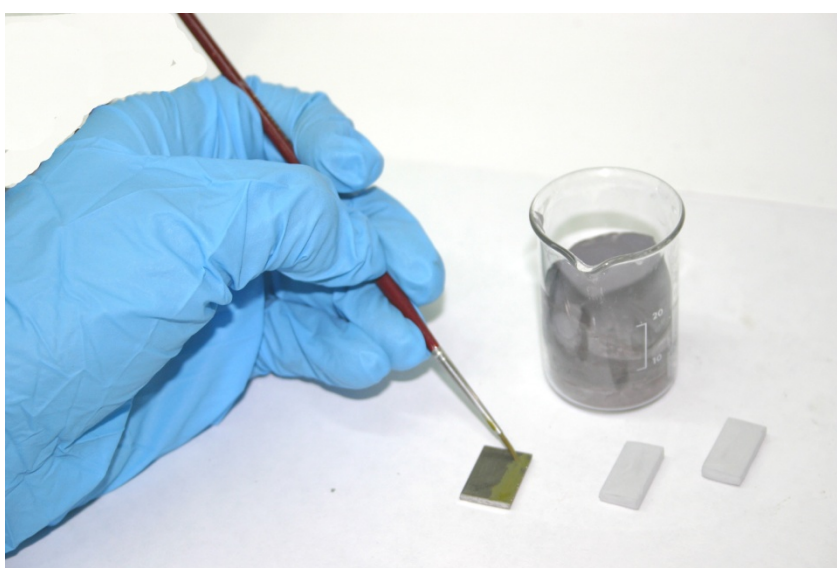
**Figura 51: Baño de ultrasonidos marca selecta.**

2. La pintura fue previamente agitada para homogeneizar la mezcla de los componentes mediante un agitador magnético como el que se observa en la figura 52.



**Figura 52: Agitador Magnético.**

3. una vez agitada la pintura se aplica mediante pincel (ver figura 53) en dos capas dejando el tiempo necesario entre una y otra para que la primera capa este suficientemente seca y no se levante al ser aplicada la segunda.



**Figura 53: Aplicación de pintura mediante pincel.**

4. Una vez aplicada la segunda capa se realizó un proceso de secado de la pintura en estufa a 85°C durante 15 minutos (ver figura 54) y posteriormente se curó en un horno de mufla a 350°C durante 30 minutos para eliminar el disolvente de la pintura, ver figura 44.



**Figura 54: Estufa de secado mediante aire forzado.**



**Figura 55: Horno de Curado.**

5. Tras haber curado la pintura se lleva a cabo un tratamiento térmico de difusión de la pintura en un horno tubular durante 10 horas a 700°C en presencia de un gas inerte, en este caso se usó Argón (ver figura 56). Es en esta fase, donde se produce la interdifusión de la capa de aluminio y el material base, con lo que da comienzo la formación de la fase intermetálica protectora frente a la oxidación.



**Fig. 56: Horno tubular para la realización de los TT de la marca Carbolite**

6. Una vez finalizado el tratamiento térmico, se dejan enfriar las probetas y se liján suavemente a mano con papel de tamaño de grano de 220 micras para eliminar la pintura que no ha difundido. Esta pintura que no difunde se desprende fácilmente y puede dar lugar a errores en las gráficas de pérdida de peso haciendo pensar que el recubrimiento ha perdido peso por oxidación, cuando lo que se ha desprendido es esta capa.



#### 11.1.4 TÉCNICA DE DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS MEDIANTE HVOF.

La proyección térmica por alta velocidad (HVOF) se ha realizado con un equipo de escala industrial de SULZER METCO llamado (A3120/DJ), Ver figura 57, que consta de una antorcha Diamond Jet Hybrid HVOF 2600, un robot IRB2400 de ABB de 6 ejes y una mesa rotatoria de la empresa IMAS, todo ello controlado mediante un autómata. Este equipo está instalado en una cámara insonorizada y con un sistema de extracción de polvos y gases.



**Fig. 57: Equipo De Proyección Térmica.**

##### 11.1.4.1 ETAPAS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA POR ALTA VELOCIDAD.

Las etapas básicas para la realización de la proyección térmica por alta velocidad son:

1. Preparación de la superficie de la pieza, generalmente consta de dos procesos. un chorreado (ver figura 58) mediante partículas abrasivas de corindón de tamaño medio de 250 micras a 45-60 grados de la muestra para eliminar posibles restos de suciedad en la misma y a su vez generar una capa suficientemente rugosa para

que la adherencia con el material proyectado sea lo más favorable posible, siendo valores óptimos de rugosidad los comprendidos entre 3 y 5  $\mu\text{m}$  de Ra, es decir la altura entre una cresta y un valle. Para la medición de esta rugosidad se usó un rugosímetro portátil de la marca Taylor Hobson (ver figura 59).



**Figura 58: Equipo de Chorreado por succión de Alúmina.**



**Figura 59. Equipo Portátil de medida de la rugosidad.**

2. Una vez la muestra ha alcanzado la rugosidad adecuada, se lleva sumergida en acetona dentro de un vaso de precipitado al baño de ultrasonidos (ver figura 60) durante varios minutos para evitar cualquier resto de suciedad, o posibles restos de alúmina incrustada en el material base que pueda afectar negativamente en la adherencia de los recubrimientos.





**Figura 60. Baño de limpieza mediante ultrasonidos.**

3. Con las probetas ya limpias, éstas se sitúan en el portamuestras diseñado especialmente para ellas. Este es un gran problema en esta técnica de deposición de recubrimientos puesto que no existe actualmente ningún material capaz de enmascarar las zonas que no se quieren depositar y por tanto el utillaje se deteriora fácilmente tanto por las temperaturas de deposición como por el aumento de espesor debido a la deposición de un material tras otro. Una vez colocadas en los utillajes pertinentes se sitúa en la mesa rotatoria mediante un plato de garras.



**Figura 61: Portaprobetas y colocación en mesa giratoria.**

4. El último paso antes de comenzar la proyección del recubrimiento sobre el material base, es introducir el polvo elegido en una de las tolvas del distribuidor de polvo, la cual se elegirá, dependiendo de las prestaciones del polvo elegido. Previamente a la introducción del polvo en la tolva, es necesario que se haya agitado y que se haya calentado al menos dos horas a 90 °C para eliminar la humedad, ya que ésta afecta negativamente a la fluidez del mismo, pudiéndose aglomerar en la tolva o el conducto, produciendo una circulación intermitente, incluso puede llegar a atascarse.



**Figura 62: Agitador de polvos, estufa de polvos y distribuidores de polvo del Equipo de HVOF**

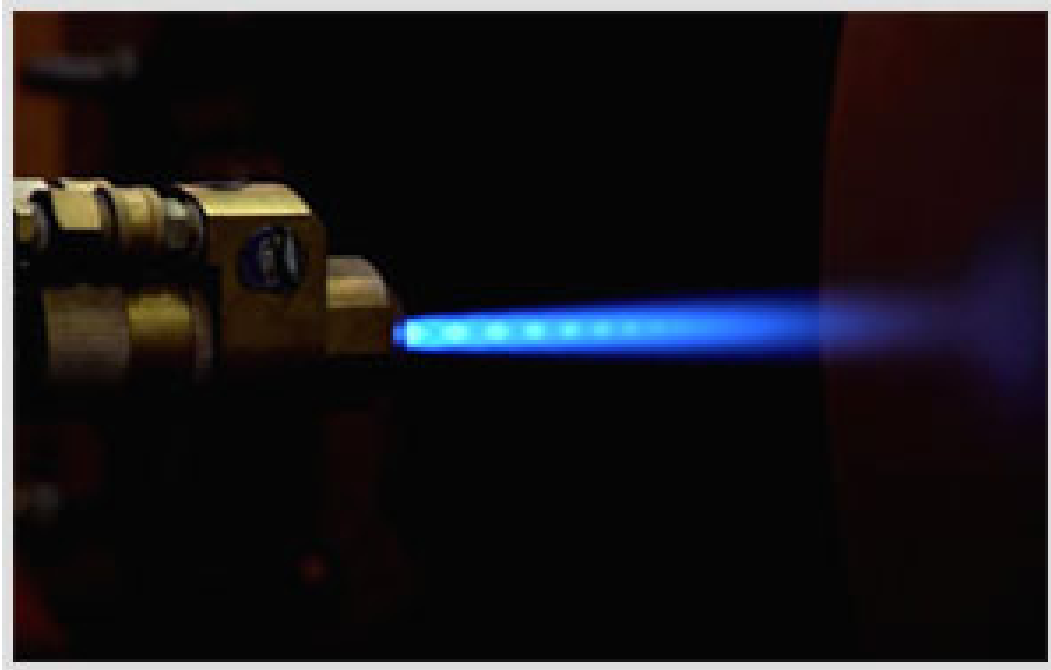
5. Una vez que está todo preparado, se introducen los parámetros de proyección en la unidad de control (ver figura 63). La elección de estos parámetros tienen como parte fundamental la reacción estequiométrica que se produce con la técnica de proyección térmica por HVOF usando Hidrógeno como material combustible, Oxígeno como comburente y Nitrógeno como gas de empuje del polvo hacia la

antorcha y gas escudo protector de la llama, envolviendo esta para que el oxígeno externo no oxide las partículas de dentro de la llama.



**Figura 63: Unidad de Control de Parámetros del Equipo de HVOF.**

6. Mediante una bujía que provoca la combustión de la mezcla gaseosa (Oxígeno e Hidrógeno), se enciende la llama justo cuando ha alcanzado los valores establecidos de los caudales de gases, para después ir aumentando estos proporcionalmente hasta llegar a los parámetros elegidos. Como se puede ver en las fotos, primeramente vemos como la llama ha llegado a los parámetros óptimos de proyección seleccionados, observándose claramente las ondas de choque en forma de diamante (ver figura 64), para después ver cómo hacemos pasar por ella el polvo desde la tolva para ser impulsado hacia el material base (ver figura 65).



**Figura 64: Ondas de choque de la llama de HVOF**



**Figura 65: Haz de polvo depositándose en forma de spot sobre el material base.**



1. Una vez el polvo fluye homogéneamente, se ejecuta el programa del robot para que el haz recorra toda la pieza a recubrir, para ello es importante antes de ejecutar el programa con el polvo, asegurarse que el programa ejecuta el movimiento adecuadamente teniendo en cuenta, que todo el haz ha de sobrepasar la pieza para evitar acumulamiento de polvo en los extremos de la misma. El movimiento más óptimo para la proyección térmica es un movimiento de traslación de la antorcha frente a uno de rotación de la pieza a recubrir y, en medida de lo posible se tenderá a dar muchas pasadas con poco espesor por pasada para evitar tensiones y obtener recubrimientos en splats más densos, teniendo cuidado con los posibles sobrecalentamientos de la pieza que puede dar lugar a modificaciones microestructurales de la misma.



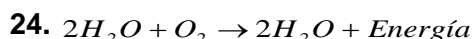
**Figura 66: Robot IRB2400.**

2. Una vez el programa se ha ejecutado se procede al apagado de la llama, para lo cual es el propio autómatas el que establece el modo de hacerlo de manera más eficaz.
3. Una vez se ha apagado la llama, se purgan los conductos de los gases combustibles con un gas inerte, en este caso se utilizó Nitrógeno.

#### 11.1.4.2 COMO AFECTAN LOS PARÁMETROS DE LA TÉCNICA DE HVOF A LA GENERACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La optimización del proceso de proyección y, por tanto, la obtención de recubrimientos que presenten una buena relación estructura-propiedades, radicará en optimizar la temperatura y la velocidad del haz de proyección en función del material a proyectar.

La combustión y la energía que se desprende en el proceso de proyección térmica por HVOF están en función de la relación entre el  $O_2/H_2$ , mientras que la suma total de los gases influye en la velocidad del sistema.



Para el sistema DJ de Sulzer Metco<sup>[98]</sup> las temperatura máxima no se alcanza para la relación estequiométrica, sino alrededor de un 13% menor, que corresponde a una relación  $O_2/H_2$  aproximada de 0,43, ya que para el caso de hidrógeno y oxígeno, el estequiométrico es 0,5.

Es conocido que las llamas reductoras (relación oxígeno/fuel por debajo de la estequiométrica) conllevan una disminución de la temperatura de la llama<sup>[125]</sup>. La relación  $O_2/H_2$  utilizadas están en el rango entre 0,28 - 0,31, para que las condiciones de proyección sean reductoras. Mientras que el caudal total de gases oscila entre 1193 a 1314.

Las condiciones más rápidas y más calientes son las que presentan menor deposición de capa y mayor amorfización. El motivo podría ser que las partículas al estar en un haz más caliente se funden más y cuando llegan a la superficie se aplanan

mejor dando un menor espesor y consecuentemente un enfriamiento más rápido. Por otra parte son las condiciones que presentan una mayor adherencia al substrato ya que al llevar más energía cinética las partículas impactan a más velocidad induciendo una mayor adherencia.

#### **a) Efecto del caudal de hidrógeno.**

El caudal de hidrógeno puede afectar de manera significativa tanto a la velocidad como a la temperatura. Se utilizaron grandes caudales de hidrógeno para conseguir llamas reductoras con relaciones  $O_2/H_2$  de alrededor del 0,50 para obtener temperaturas del haz inferiores a  $2700^\circ C$  y velocidades elevadas para que las partículas estén el menor tiempo posible en la llama. Así mismo, las combinaciones de gases en las que haya hidrógeno en exceso son las que producirían llamas con más poder de arrastre. Por este motivo en este trabajo se ha utilizado grandes caudales de hidrógeno.

#### **b) Efecto del caudal del Nitrógeno.**

La variación del caudal de Nitrógeno, no presenta una variación muy importante respecto a la temperatura, ya que su uso, además de cómo gas de arrastre de las partículas de polvo que se encuentran ubicadas en las tolvas, está pensado para hacer de escudo entre la llama y la atmósfera evitando así contaminaciones de la misma al hacer un efecto barrera, aunque esto mismo pueda llegar a enfriarla ligeramente. Para el caso de la variación de la velocidad, si se aumenta el caudal de Nitrógeno, se consigue aumentar la velocidad de las partículas. Este incremento de la velocidad es debido al aumento de la cantidad total de gases dentro de la cámara. Se sabe que el aumento de la presión dentro de la cámara de combustión conlleva un incremento de la velocidad de salida de los gases y por tanto de la velocidad de las partículas.

#### **c) Efecto del caudal de oxígeno.**

El aumento del caudal de oxígeno, afectará la temperatura, mientras que tan solo ligeramente a la variación de velocidad. El aumento de la temperatura con el caudal de oxígeno está relacionado con la reacción de combustión.

Con todas estas premisas, y tras numerosos experimentos para la optimización de los parámetros de proyección de los diferentes recubrimientos, en las tablas 7 y 8 se muestran las diferentes condiciones de proyección utilizadas finalmente.

	Oxígeno (l/min)	Hidrógeno (l/min)	Nitrógeno (l/min)	Caudal Total de Gases (l/min)	Relación O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (mm)	Velocidad Robot (mm/s)
<b>Metco43FN-S</b>	214	635	344	1193	0.34	6
<b>Diamalloy 2001</b>	214	635	344	1193	0.34	5
<b>430L</b>	147	717	450	1314	0.21	8
<b>420M/A</b>	147	717	450	1314	0.21	8
<b>420M/A Oxidado</b>	214	635	344	1193	0.34	7
<b>SHS7170</b>	147	717	450	1314	0.21	10
<b>Fe16%Al</b>	147	717	438	1302	0.21	10
<b>Fe32%Al</b>	147	717	438	1302	0.21	8
<b>HEXA 13</b>	147	717	450	1314	0.21	10
<b>THERMOTEC 18943</b>	214	717	450	1381	0.29	10

**Tabla 7: Parámetros del proceso de proyección térmica para los distintos materiales seleccionados.**

Como se observa en la tabla VII se buscó finalmente valores menos reductores en la relación estequiométrica del O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> para los polvos que presentaban más partículas sin fundir (Ni20Cr, NiCrBSi, y por supuesto el Fe50Cr oxidado), además de caudales totales más bajos con la idea de que las partículas estuviesen el máximo tiempo en la llama, aumentando así la temperatura de las mismas, al contrario que



para los polvos que presentaban menos partículas sin fundir que se buscaba todo lo contrario.

	<b>Gasto Másico (g/min)</b>	<b>Distancia de Proyección (mm)</b>
<b>Metco43FN-S</b>	38	300
<b>Diamalloy 2001</b>	50	250
<b>430L</b>	25	150
<b>420M/A</b>	25	150
<b>420M/A Oxidado</b>	25	230
<b>SHS7170</b>	76	150
<b>Fe16%Al</b>	14	250
<b>Fe32%Al</b>	14	250
<b>HEXA 13</b>	33	200
<b>THERMOTEC 18943</b>	50	250

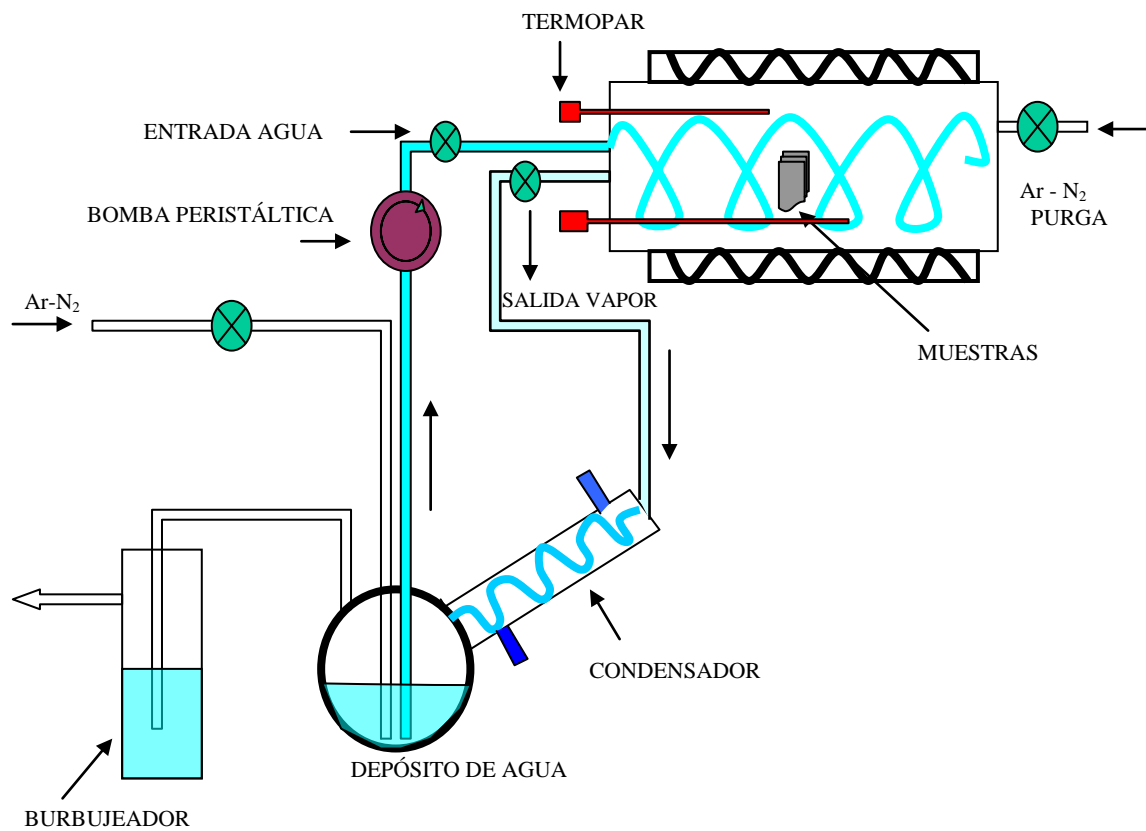
**Tabla 8: Parámetros seleccionados para los diferentes polvos de Proyección Térmica.**

#### **11.1.5 ENSAYO DE OXIDACIÓN EN VAPOR**

El ensayo de las probetas de oxidación en vapor se ha llevado a cabo en un horno tubular de acero inoxidable AISI 304S a una temperatura de 650°C (ver figura 67 y 68) y en atmósfera de un 100% vapor de agua, el agua fluye por el interior del tubo a través de una espiral para que una vez llegada al final de la misma, llegue en forma de 100% vapor de agua, recirculando a una velocidad lineal de 7 cm/s.



**Fig. 67: Figura del ensayo de oxidación en 100% atmósfera de vapor de agua.**



**Fig. 68: Figura esquemática de un horno de oxidación en 100% atmósfera de vapor de agua.**

Para comenzar el ensayo se introdujeron en el reactor del horno, las probetas a ensayar situándolas sobre unos soportes cerámicos (alúmina) y se cerró el reactor.

Para eliminar el aire del interior del reactor, se hizo circular un flujo constante de Argón durante el calentamiento del horno. El calentamiento del mismo se logró en aproximadamente tres horas hasta llegar a la temperatura de ensayo. Una vez alcanzados los 650°C el flujo de Argón se cortó y se abrió el paso del flujo de vapor de agua mediante una bomba peristáltica que controlaba el caudal de agua líquida que se introducía en el horno.

El agua líquida proveniente de la bomba, pasó a fase vapor durante el recorrido dentro de la espiral situada en el interior del reactor. Este agua, ya en fase vapor y a temperatura de ensayo, recorre las probetas situadas en la zona útil del horno, para dirigirse posteriormente hacia la salida donde, se vuelve a enfriar en su paso por un condensador de vidrio, cayendo ya en fase líquida otra vez al mismo depósito de agua del que partió inicialmente.

El contenido de oxígeno en el vapor de agua se mantuvo en valores por debajo de 10 ppb burbujeando nitrógeno en el depósito ya que la presencia de oxígeno modifica la morfología de los óxidos<sup>[130]</sup>.

Para realizar medidas de ganancia de peso o sacar probetas del ensayo el horno se enfrió bajo atmosfera de Argón, hasta unos 300°C en dos horas aproximadamente, para posteriormente dejarlas enfriar a temperatura ambiente en atmosfera de aire.

### 11.1.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

#### 11.1.6.1 PREPARACIÓN METALGRÁFICA.

Los pasos que se siguieron para el montaje de probetas para su preparación metalográfica fueron:

- *Corte, lijado y desengrasado*: las probetas se cortaron por la mitad con un disco con filo de diamante y el trozo a embutir se lijó con un papel de SiC de tamaño de grano de 240 para eliminar la rebaba del corte. Posteriormente la probeta fue desengrasada con acetona durante un minuto aproximadamente para eliminar toda la grasa superficial y aquella proveniente del corte.



**Fig. 69: Disco de corte con filo de diamante.**

- *Montaje*: el montaje de las probetas propiamente dicho se realizó por el método de la embutición en caliente que consistió en la aplicación de temperatura y presión sobre un espacio interior de la máquina embutidora donde se colocó la probeta, que con la ayuda de una pinza mantiene su posición, y que al añadir polvos de baquelita se sinterizó y endureció montando la probeta.



**Fig. 70: Equipos de embutición.**

- Pulido: consistió en pasar la probeta montada con papeles de lija de tamaño de grano decrecientes (120, 240, 320, 400, 600 y 1000) seguido de un pulido con pasta de diamante con tamaño de partícula también decreciente (6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ ). A continuación la probeta se pulió con sílice de tamaño de partícula de 0.1  $\mu\text{m}$  y para finalizar las probetas se desengrasaron en un baño de ultrasonidos, con etanol y se observaron en el microscopio óptico para determinar si la preparación de la superficie de la probeta fue correcta o requiere de alguna modificación.



**Fig. 71: Debastadora**

- Aplicación de una capa delgada de grafito: las probetas que fueron montadas en resina epoxi no conductora se han tratado mediante la aplicación de una capa delgada de grafito para conseguir que la superficie de la probeta fuera conductora y poder observarla al microscopio electrónico de barrido.



**Fig. 72: Equipo Sputtering.**

Ciertas probetas recubiertas sin ensayar y ensayadas han sido atacadas con el reactivo vilella para poder visualizar mejor la zona de difusión del aluminio en los recubrimientos de Aluminio “Slurry” en el sustrato.

El reactivo “Vilella” usado para aceros de alto contenido en Cr, está formado por una mezcla de 45 ml de Glicerol, 15ml de ácido Nítrico y 30 ml de ácido Clorhídrico. Para que sea efectivo, debe sumergirse la probeta en él durante al menos 10 segundos.

#### **11.1.6.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.**

La utilización de las distintas técnicas de Caracterización Microestructural para el estudio de las probetas oxidadas sin recubrir o recubiertas con “slurry” de aluminio además de con los recubrimientos por HVOF permiten obtener información acerca de la composición de las fases presentes y de la distribución semi-cuantitativa de los elementos aleantes minoritarios en las distintas fases del recubrimiento, en el sustrato o en la interfase de ambos además de la evolución del

recubrimiento en las probetas recubiertas y del crecimiento del óxido en las probetas sin recubrir.

### **Equipos empleados para el análisis microestructural:**

#### **1.- Microscopio óptico.**

El análisis metalográfico mediante la utilización de técnicas de microscopía óptica (MO) permite la resolución de las posibles fases y compuestos generados en los procesos de deposición u oxidación en vapor.

Mediante microscopía óptica se realizó un estudio preliminar de las secciones transversales de todas las muestras, recubiertas, recubiertas con tratamiento térmico, así como de las muestras que posteriormente fueron oxidadas en condiciones de oxidación en vapor.

El microscopio óptico basa su funcionamiento en lentes ópticas, tanto en el objetivo como en el ocular. La lente del ocular amplía la imagen del objetivo, y la del objetivo amplía la imagen de la muestra a observar. Otra lente, el condensador, hace que se concentre la luz sobre la muestra. La intensidad de la luz que incide en la muestra es regulada por un diafragma.

El corte transversal de las probetas ha sido estudiado mediante el microscopio óptico, Leitz Wetzlar (ver figura 73), con una resolución de  $0,5\ \mu\text{m}$  permitiendo trabajar con campo claro, campo oscuro, contraste interferencial y luz polarizada. El microscopio tiene acoplada respectivamente una cámara digital de la marca Leica DC 180, que, mediante el programa QMW-550, también de la marca Leica, para análisis de imagen y enfocado al análisis de muestras usuales en ciencia y tecnología de materiales, permite la medida de espesores de capas, tamaño de grano, distribución de fases, etc.





**Fig. 73: Microscopio Óptico Leitz Wetzlar**

## **2.- Microscopio electrónico de barrido (SEM).**

La microscopia electrónica de barrido es una técnica ampliamente utilizada como herramienta para la investigación en el campo de los materiales, debido, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo lo que permite la visualización tridimensional. Por lo general, estos equipos también cuentan con un detector refrigerado con nitrógeno líquido, de microanálisis de energías dispersivas de rayos X, que permite además hacer una caracterización tanto cualitativa como semicuantitativa de los elementos químicos.

En esta técnica un haz de electrones procedentes de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Como consecuencia de la interacción de estos electrones con la muestra se generan una serie de señales que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener información de la morfología de la muestra <sup>[160]</sup>.

Se realizó un análisis metalográfico de los cortes transversales preparados. La técnica utilizada fue microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) y análisis EDX (energy-dispersive X-ray).



En esta técnica un haz de electrones procedentes de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Cuando una muestra es bombardeada por un haz de electrones, emite rayos X, que son recogidos mediante un detector refrigerado por nitrógeno líquido. Esta señal de rayos X es analizada de acuerdo a la energía de las líneas características de cada elemento de la muestra. El analizador muestra en tiempo real la intensidad de las líneas de rayos X características de los elementos en función de la energía. Es por eso una técnica de determinación cualitativa pero semicuantitativa.

Las ventajas más destacables que presenta esta técnica son, por un lado una alta profundidad de campo, lo que permite la visualización de grandes áreas de la muestra, pero también, al tener una gran resolución, se pueden obtener imágenes de muy buena calidad a grandes aumentos.

Se han realizado análisis puntuales y a lo largo de líneas perpendiculares a las capas depositadas u oxidadas. De esta manera fueron determinadas las variaciones microestructurales, nuevas fases y compuestos formados y las diferentes capas que se generan durante los ensayos de deposición u oxidación.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha llevado a cabo con un microscopio JEOL JSM-840 (ver figura 74) equipado con un microanalizador EDS Kevex. Este tipo de equipos puede lograr resoluciones hasta de 0,2  $\mu\text{m}$ , el límite de detección del EDS es del rango de 0,1-1% peso en función del elemento que se desee analizar.



**Fig. 74: Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-840.**

### **3.- Equipo de Difracción de rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica para el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Se basa en hacer pasar por una muestra cristalina un haz de rayos X. Este haz difracta en varias direcciones, debido a la simetría de la estructura cristalina, que da lugar a un patrón de intensidades que, mediante la ley de Bragg<sup>[168]</sup>, permite resolver la estructura cristalina de la muestra mediante de la obtención de las distancias interplanares de los planos atómicos a partir del ángulo de difracción.

$$25. n\lambda = 2d\sin\theta \text{ Ley de Bragg}$$

A parte de resolver estructuras cristalinas, y por comparación de los valores de las distancias interplanares o ángulos de difracción con valores tabulados para una gran variedad de sustancias y fases cristalinas, es posible la determinación de la composición e identificación las fases de la muestra a estudiar.

La difracción de rayos x se ha llevado a cabo mediante el espectrómetro de difracción de rayos X (DRX) de la marca Panalytical modelo X'Pert Pro (ver figura 75) usando la línea  $K\alpha$  del Cu ( $1,54 \text{ \AA}$ ).

Las condiciones de medida fueron una tensión 45 kV e intensidad 40 mA, estos valores corresponden a una potencia de 1800W. La detección se realizó en un rango angular de  $2\theta$  que va desde 0 y  $90^\circ$  con un paso de  $2^\circ$ . El monocromador que utiliza es de cobre curvado.

El análisis de los difractogramas se realizó con la ayuda de fichas del, International Centre of Difraction Data (ICDD) y el programa X'Pert Software de la marca Philips.



**Fig. 75: Equipo de DRX Panalitycal modelo X'Pert PRO.**

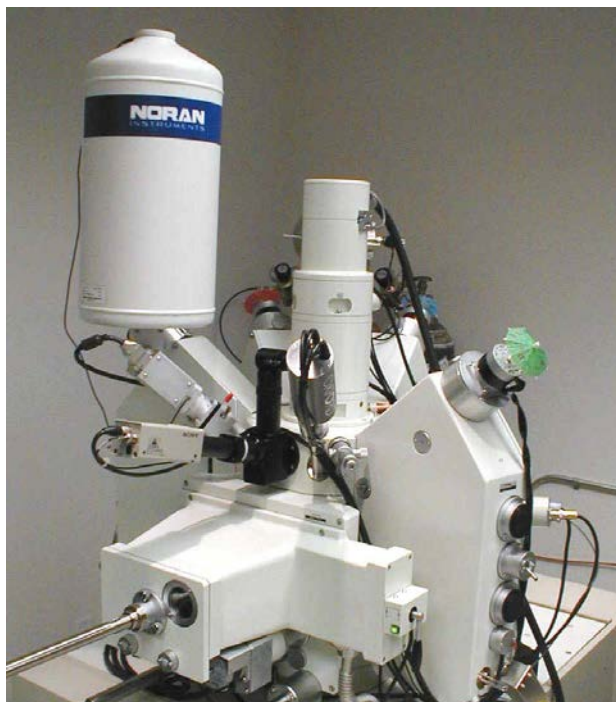
#### 4.- Equipo de Análisis por microsonda electrónica de barrido (EPMA).

Contrariamente al análisis EDX, mediante microsonda electrónica, EPMA (electronic microprobe analysis) se consigue el análisis no destructivo tanto cualitativo como semicuantitativo de muestras sólidas. Mediante esta técnica la determinación de los elementos presentes en las muestras es relativamente sencilla, debido a la simplicidad de los espectros de rayos X de los elementos y al hecho de que las longitudes de onda de las líneas características de los elementos dependen del número atómico.

Se pueden realizar análisis semicuantitativos comparando la intensidad de estas líneas con las de patrones de elementos puros o compuestos de composición conocida.

En la actualidad, la precisión de los análisis semicuantitativos es usualmente mejor que  $\pm 2 \%$ , siendo el límite de detección de 100 ppm.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de la marca JEOL, modelo JXA-8900 M WD/ED combiner microanalyzer, con microsonda electrónica modelo “superprobe”, también de la marca JEOL.



**Fig. 76: Equipo JEOL, modelo JXA-8900**

## **CAPÍTULO 13**

---

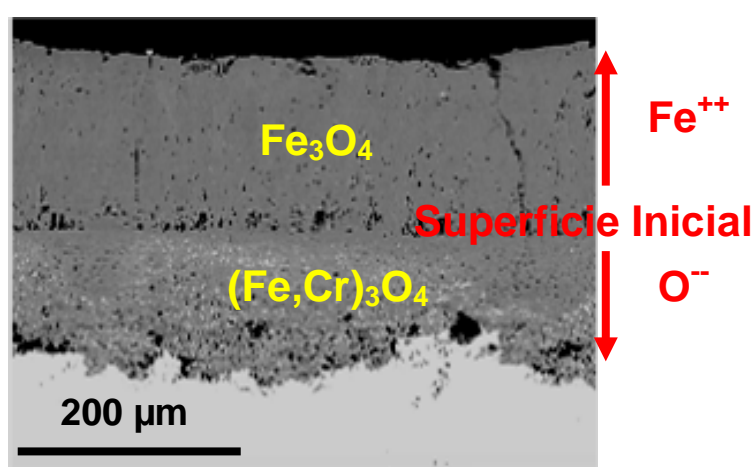
### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

### 13.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN, ACEROS FERRÍTICOS.

#### 13.1.1 ESTRUCTURA DE LOS ÓXIDOS FORMADOS EN LOS ACEROS FERRÍTICOS SIN RECUBRIR A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.

La microestructura <sup>[79,82,127,128,90]</sup> del corte transversal de un acero ferrítico ensayado a 650°C en atmósfera que contiene 100% vapor de agua tras 10000 horas de ensayo puede verse en la figura 77.

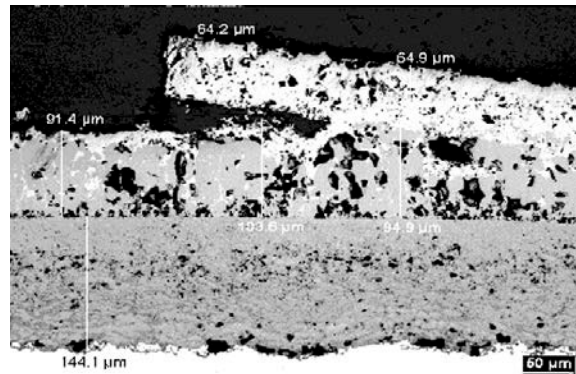


**Fig. 77: Sección transversal de un acero ferrítico con (9 wt% Cr) expuesto 5000 h en atmósfera de vapor a 650°C durante el proyecto COST 522.**

Ésta refleja la presencia de dos tipos de óxidos, en la superficie aparece el óxido conocido como, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y posteriormente una capa de espinela mixta de hierro y cromo ( $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ ) en el interior, formados a partir de la línea de la superficie por reacción con el vapor de agua a 650°C. Algunos autores<sup>[84]</sup> han encontrado una fase más externa llamada hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), pero en nuestro caso y con estas condiciones de ensayo no aparece.

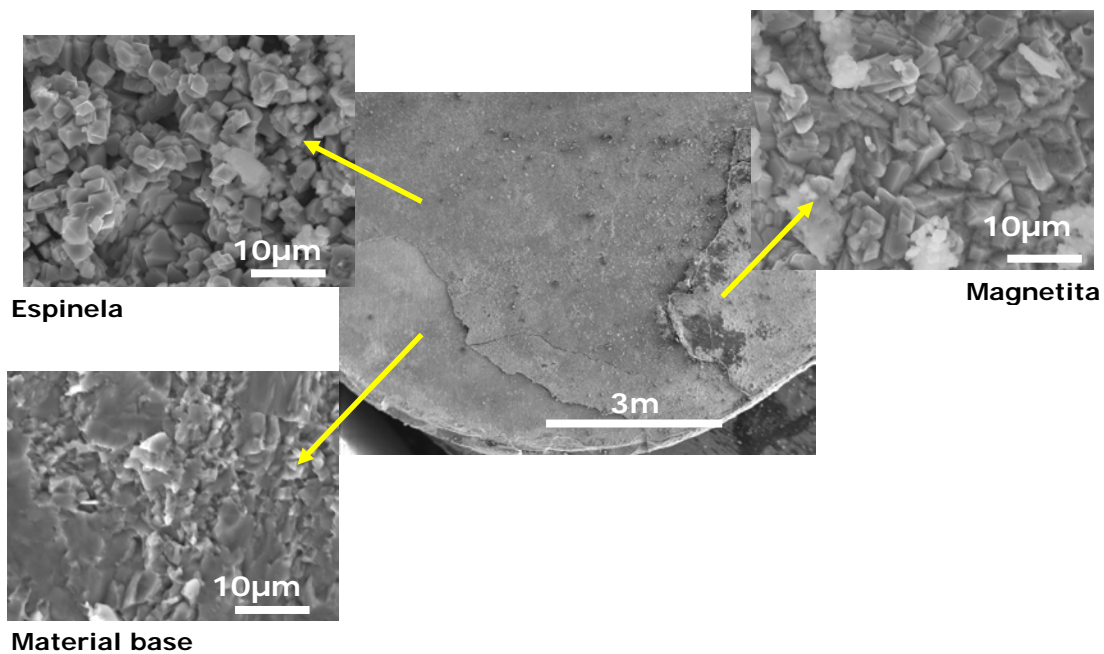
El desprendimiento de los óxidos de los aceros ferríticos se produce como resultado final de las tensiones producidas durante el crecimiento de los mismos como puede verse en la figura 78.



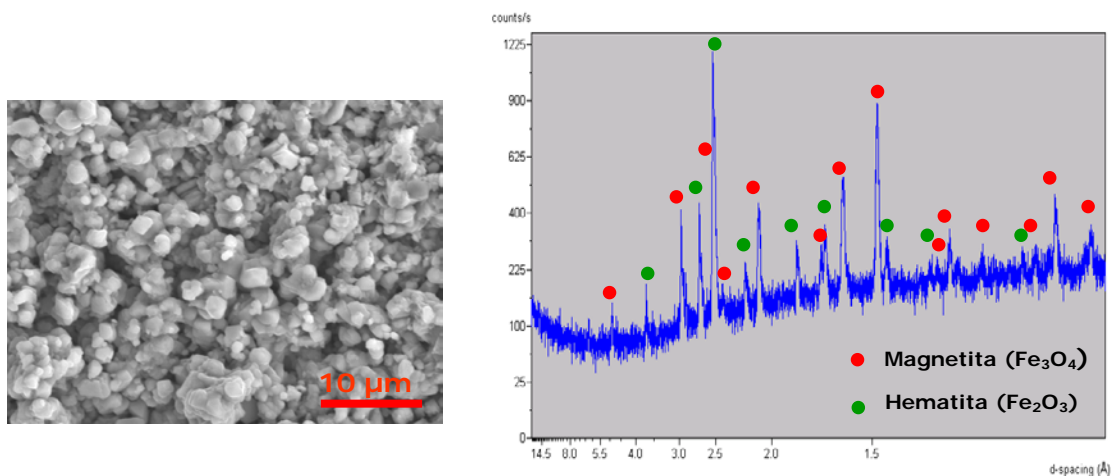


**Fig. 78: Sección transversal<sup>12</sup> de acero P92 expuesto durante 6500 horas a 642°C en una turbina de vapor durante el proyecto COST 522.**

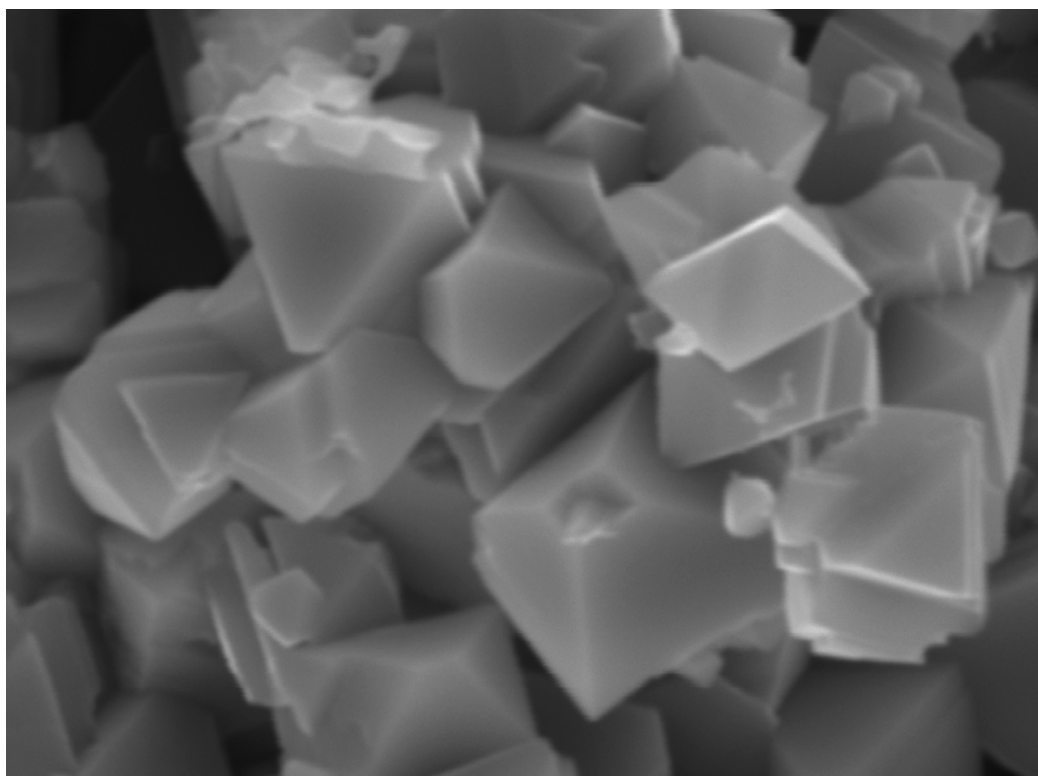
Este desprendimiento se puede observar superficialmente en la microestructura de la figura 79, 80 y 81, donde se observan los diferentes estratos de óxidos formados.



**Fig. 79: Análisis superficial del acero P92 expuesto durante 10000 horas a 642°C en una turbina de vapor durante el proyecto COST 522.**



**Fig. 80:** Difracción de rayos X del óxido desprendido tras 10000 horas en ensayo de vapor a 642°C.



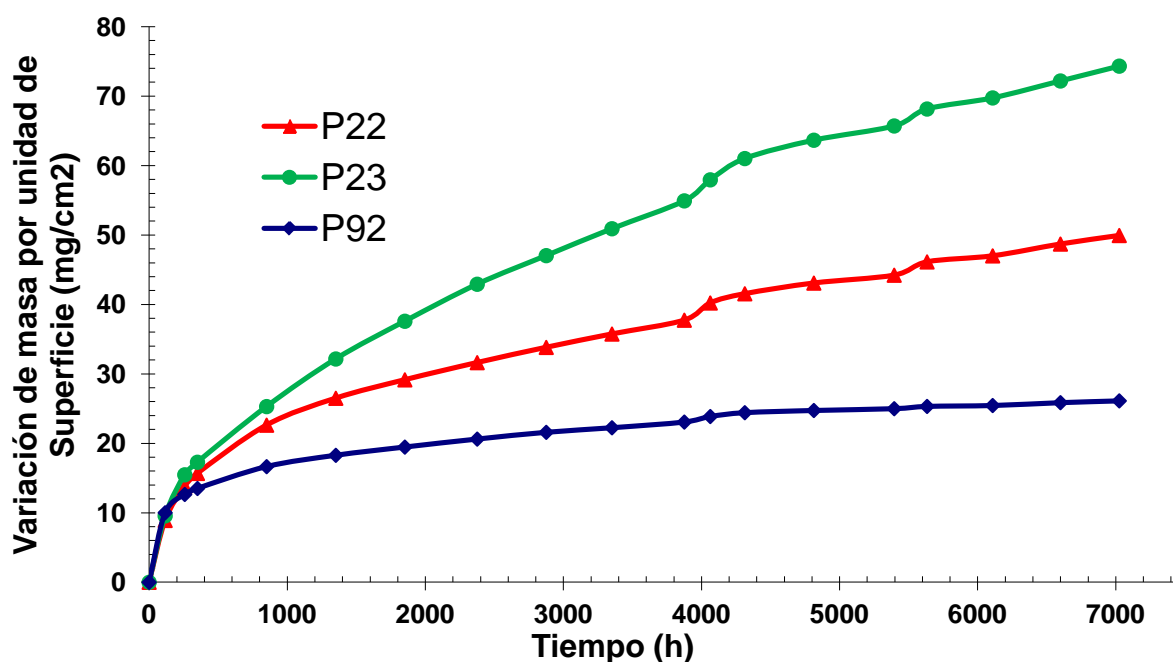
**Fig. 81:** Microestructura detalle de los cristales octogonales típicos de la estructura cristalina de la espinela Fe-Cr



### 13.1.2 EVOLUCION DE LA OXIDACIÓN DE LOS ACEROS FERRÍTICOS P22, P23 y P92 SIN RECUBRIR A 650°C EN ATMOSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.

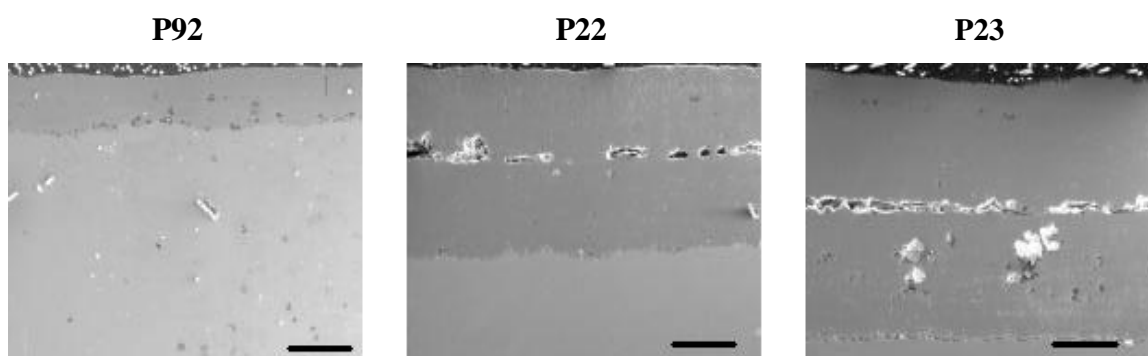
La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

Las gráficas de la figura 82 corresponden a los resultados gravimétricos de los aceros P22, P23 y P92 sin recubrimiento, ensayados durante 7000h en atmosfera 100% vapor de agua a 650°C.



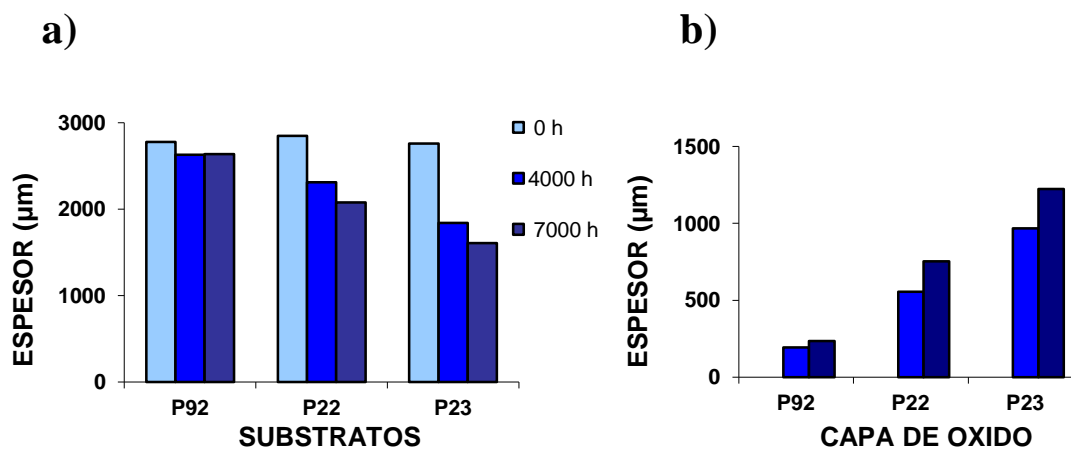
**Figure 82: Comparación de la variación de masa por unidad de Superficie de los aceros P22, 23 and 92 en ensayo de 100% vapor de agua a 650°C.**

Como se observa en la figura 83, donde se muestran las microestructuras de los tres aceros P22, 23 y 92 después de 7000h en ensayo de 100% vapor de agua a 650°C, vemos que las tres presentan microestructuras semejantes, mostrando como ya fue caracterizado anteriormente, dos tipos de óxidos, el más externo formado por un óxido mixto de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mientras que el más interno es esencialmente una espinela de Fe y Cr.



**Figure 83: Microestructura de los aceros expuestos a 7000h de ensayo en atmosfera 100% vapor de agua a 650°C.**

En la figura 84 se ve como las tres microestructuras difieren principalmente en el espesor del óxido formado, siendo el P23 el que presenta mayor espesor, mientras que, el P92 se presenta, como el más protector, con un menor espesor de capa de óxido al menos hasta 7000 horas de ensayo. Mientras que el P92 ha perdido solo un 5% del espesor del tamaño original debido a la oxidación, el P22 ha perdido el 27% y el P23 se ha reducido a casi la mitad de su tamaño original, perdiendo un 42% del mismo.



**Figure 84, espesor de a) resto de la muestra original y b) capa del óxido en función del tiempo, en atmosfera 100% vapor de agua a 650°C.**

En la tabla 9 se muestra el análisis espectroscópico por dispersión de energía de rayos X (EDS) de las capas de los tres aceros oxidados.

Substrato	Capas	EDS análisis a 7000h				
		Fe	O	Cr	W	Mo
<b>P22</b>	Substrato No afectado	95.7	-	2.3	-	0.96
	Fe-Cr espinela	66.5	28.2	3.2	-	1.44
	Óxido de Fe	28.7	71.3	-	-	-
<b>P23</b>	Substrato No afectado	95.0	-	2.1	1.65	0.08
	Fe-Cr espinela	67.3	25.5	3.7	3.45	-
	Óxido de Fe	26.4	73.6	-	-	-
<b>P92</b>	Substrato No afectado	87.6	-	9.1	1.79	0,46
	Fe-Cr espinela	56.0	27.2	12.7	3.46	0.58
	Óxido de Fe	29.3	70.7	-	-	-

**Tabla 9: análisis espectroscópico por dispersión de energía de rayos X (EDS) de los tres aceros desnudos expuesto a 100% vapor de agua a 650°C durante 7000h.**

La capa externa contiene sólo óxido de hierro, mientras que la espinela interior contiene Cr, así como otros elementos aleantes, reflejando la composición de los sustratos correspondientes, pero con una mayor proporción elemento/Fe. A parte de Fe, Cr y O, esta capa contiene W y Mo en P92, sólo Mo en P22 y sólo W en P23.

Como cabía esperar, se observa una mayor ganancia de masa para los aceros P22 y P23 debido a su bajo contenido en Cr. Aún así el P23 muestra una significativa mayor ganancia que el P22 a pesar de tener concentraciones parecidas de Cr. Este comportamiento, ya observados por otros estudios<sup>[137,140]</sup>, puede ser debido a las diferencias en la composición de la capa interna de espinela. Por ejemplo otras investigaciones han observado que en aceros con contenido del 9% en Cr pero con diferente contenido en W tal como el FB2 (0 porcentaje en peso), P91 (0.05 porcentaje

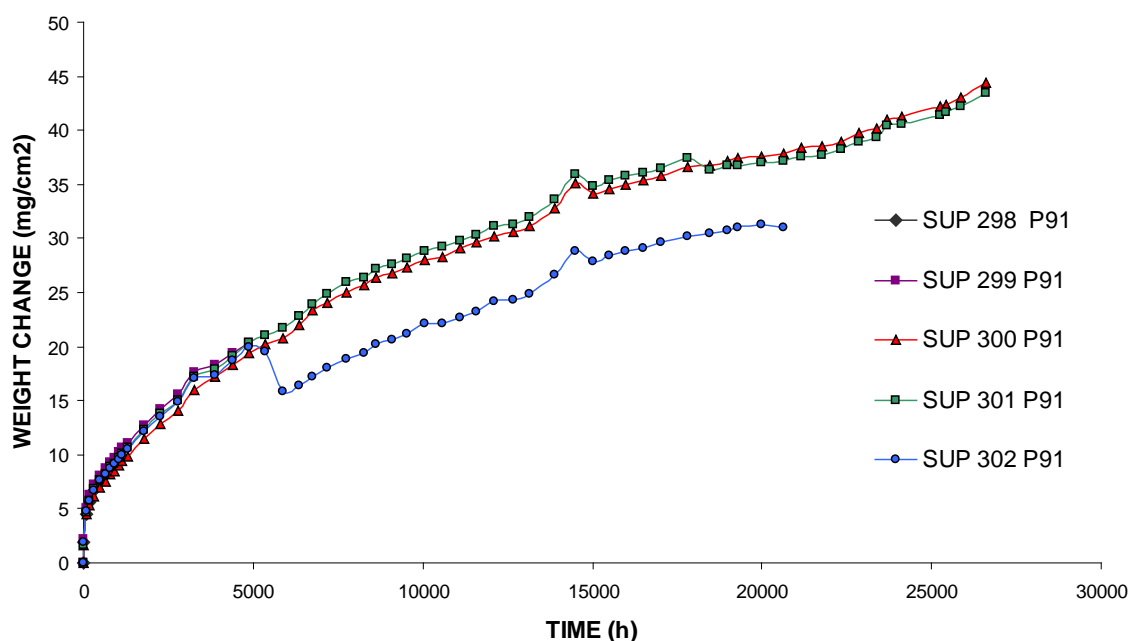
en peso) y P92 (1.8 de porcentaje en peso), el acero con menor contenido en este muestra un mejor comportamiento frente a la oxidación<sup>[90,133]</sup>.

El estudio llevado a cabo en este trabajo, confirma lo mismo, puesto que el P23 con mayor contenido en W muestra un peor comportamiento frente a la oxidación que el P22 el cual no tiene W. Aunque el P92 también contiene W, este efecto se ve contrarrestado con la mayor concentración de Cr.

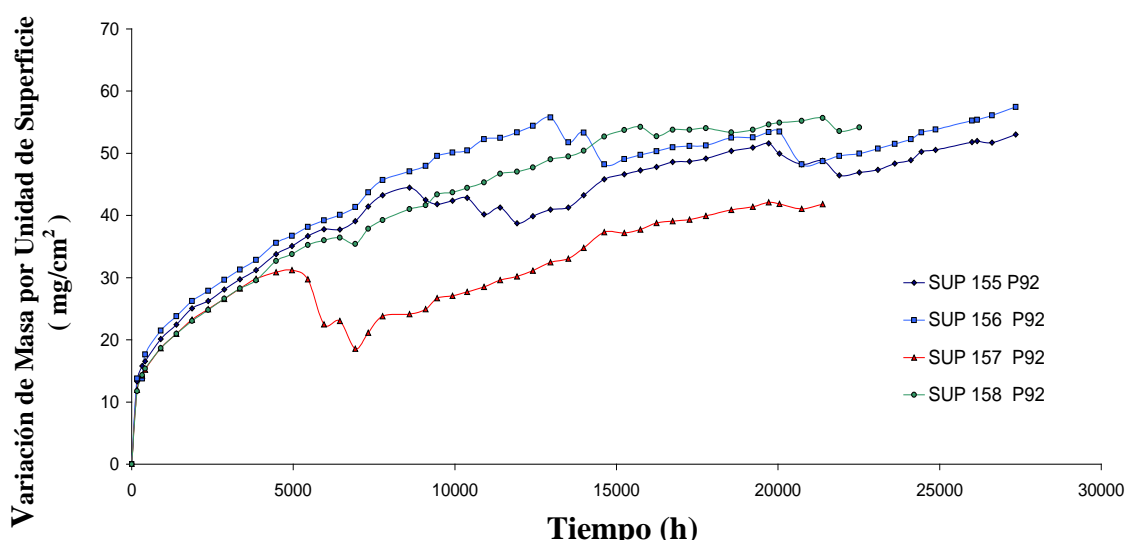
### 13.1.3 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DE LOS ACEROS FERRÍTICOS SIN RECUBRIR A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

Las gráficas de la figura 85 y 86 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P91 y P92 respectivamente ensayados en el horno de oxidación en vapor sin recubrimiento.



**Fig. 85: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P91 oxidado a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

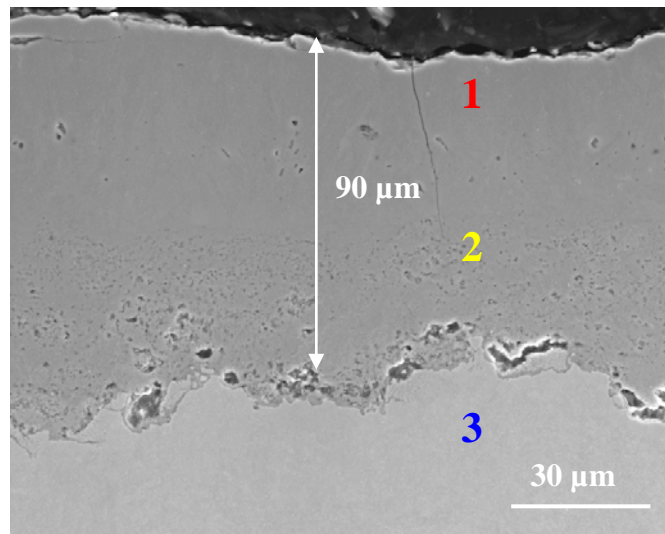


**Fig. 86: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 oxidado a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

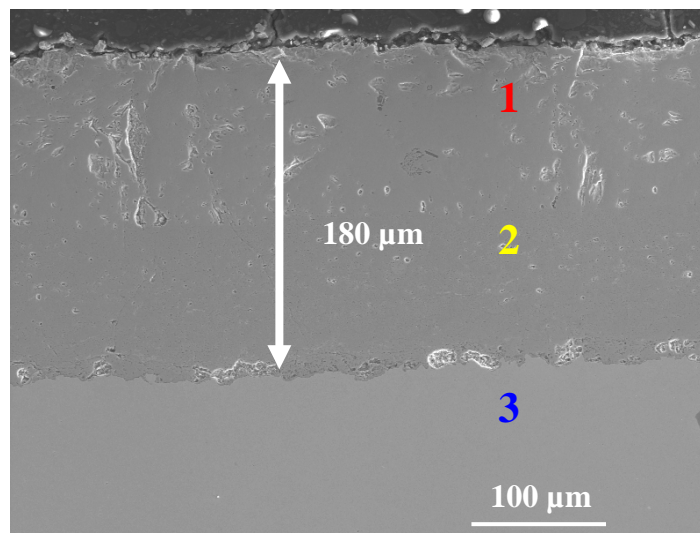
Como puede observarse en estas curvas, la ganancia en peso de estos aceros se va incrementando de forma sustancial a lo largo del tiempo, aunque existen determinados momentos como se puede ver en los saltos que se producen en la gráfica donde el óxido se desprende y se vuelve a regenerar. Este aumento de peso se acentúa especialmente en el acero P92 que se comporta peor frente a la oxidación que el P91. Este peor comportamiento, confirma los estudios de los efectos de los elementos minoritarios de este tipo de aceros y en especial el del W, cuya presencia afecta negativamente en la resistencia a la oxidación de estos aceros<sup>[90,133,140]</sup>, por tanto el P92 con una concentración de W del orden del 2% en peso frente al 0-0.05% del P91, ratifica este peor comportamiento.

Estos desprendimientos de óxido son importantes, no solo por la pérdida de dimensiones que va a afectar directamente en sus propiedades mecánicas sino también porque estos óxidos desprendidos (ver figura 92), pueden ocasionar debido a la alta presión del vapor, daños por erosión en los materiales que se encuentran en las partes corriente-abajo de la planta.

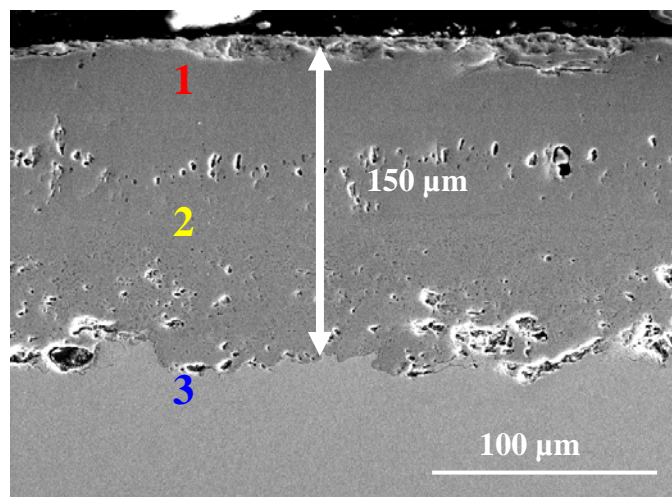
A continuación en las Micrografías de las figuras 87 a 92 se puede comparar las diferencias del espesor de la oxidación de los dos aceros ferríticos P92 y P91 estudiados a diferentes horas de ensayo.



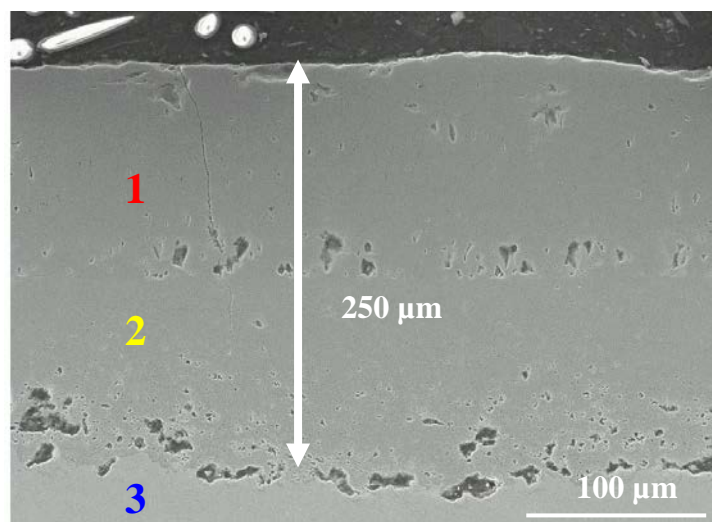
**Fig. 87: Sección transversal del sustrato P91 oxidado a 650°C en 100% vapor de agua a 1000h de ensayo**



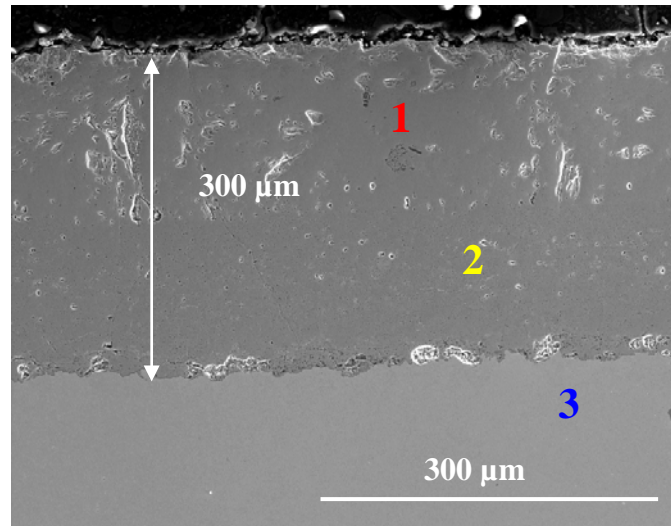
**Fig. 88: Sección transversal del sustrato P92 oxidado a 650°C en 100% vapor de agua a 1000h de ensayo**



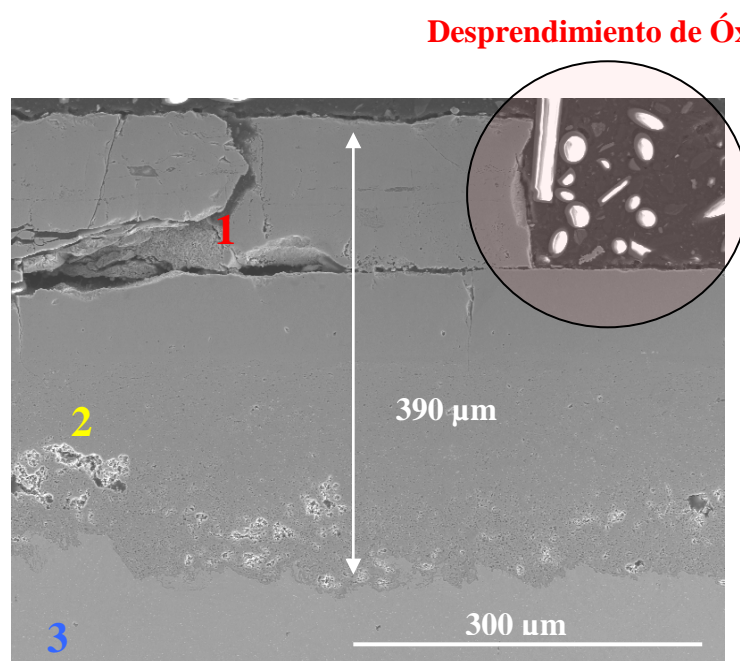
**Fig. 89: Sección transversal del sustrato P91 oxidado a 650°C en 100% vapor de agua a 5000h de ensayo**



**Fig. 90: Sección transversal del sustrato P92 oxidado a 650°C en 100% vapor de agua a 5000h de ensayo**



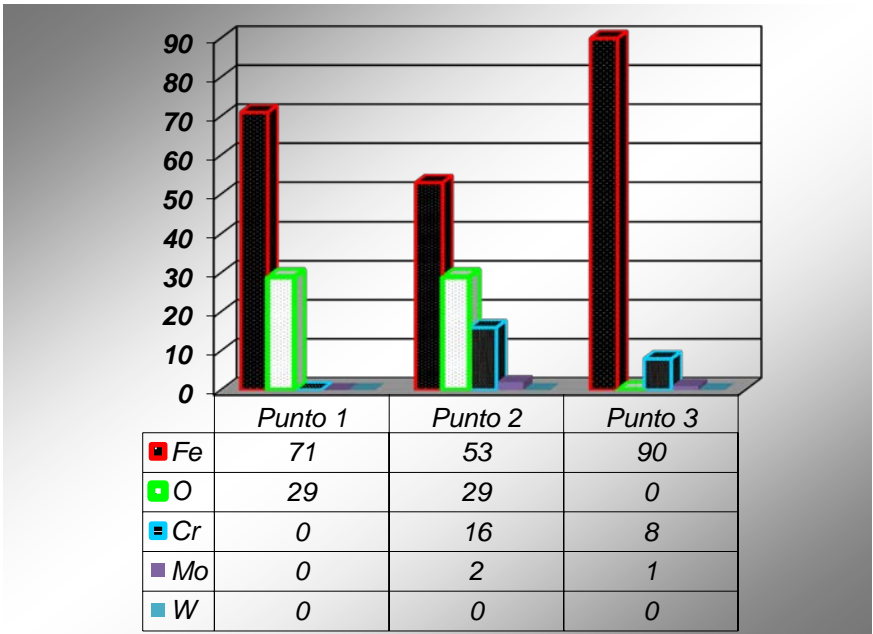
**Fig. 91: Sección transversal del sustrato P91 oxidado a 650°C en 100% vapor de agua a 20000h de ensayo**



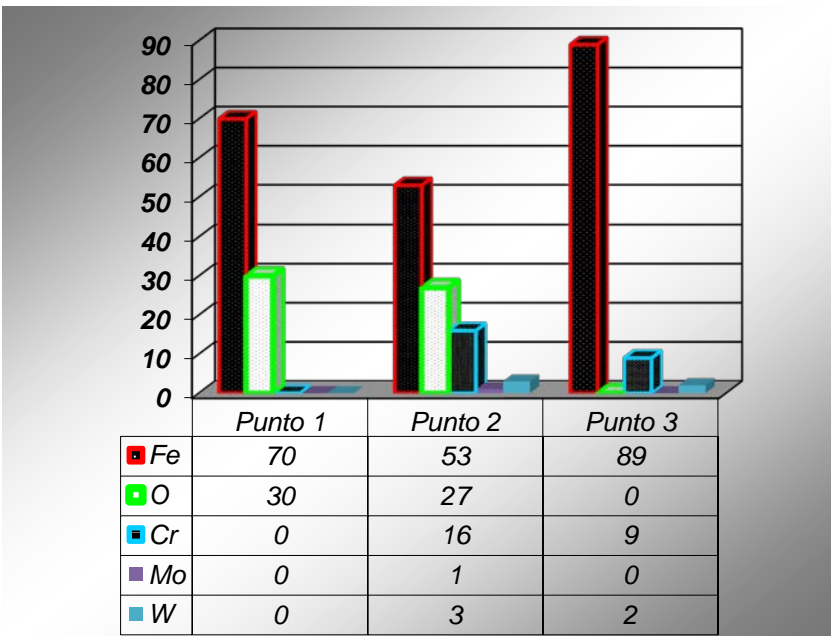
**Fig. 92: Sección transversal del sustrato P92 oxidado a 650°C en 100% vapor de agua a 20000h de ensayo**



A continuación se muestran en las tablas 10 y 11, los análisis semi-cuantitativos de los distintos puntos marcados en las micrografías respectivamente de los sustratos de acero ferrítico P91 y P92 a diferentes horas de ensayo.

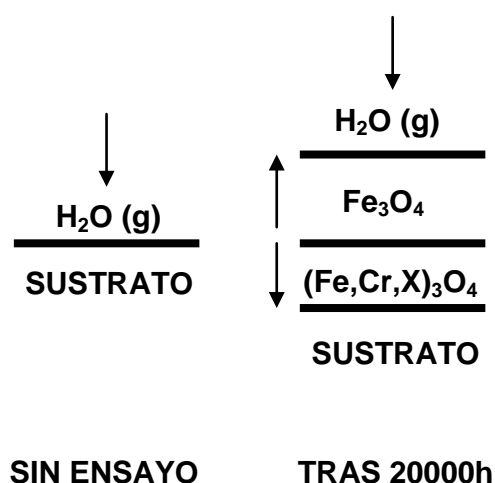


**Tabla 10: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados en el acero P91.**



**Tabla 11: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados en el acero P92.**

En la figura 93 se muestra el esquema de la evolución de las distintas capas formadas en presencia de vapor de agua a 650°C de los aceros ferríticos.



**Fig. 93: Oxidación esquemática de aceros sin recubrir en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C.**

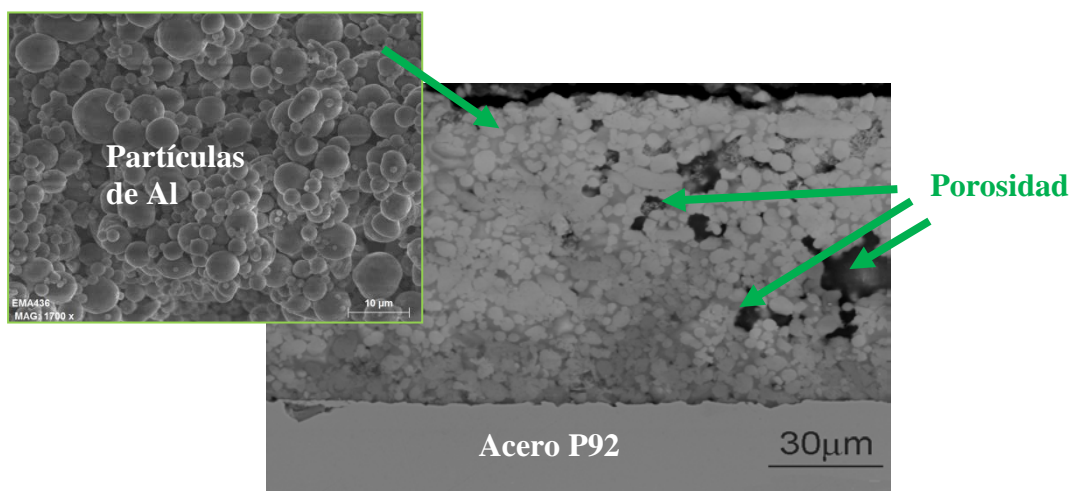
### **13.2 RECUBRIMIENTO “SLURRY” DE ALUMINIO SOBRE ACERO FERRÍTICO.**

El recubrimiento de Slurry de Aluminio sobre acero ferrítico, consiste principalmente en aplicar una capa de aluminio sobre el acero, para posteriormente y mediante un tratamiento térmico de difusión en atmósfera inerte, formar intermetálicos FeAl, altamente protectores frente a la oxidación a altas temperaturas, estos intermetálicos se forman por el movimiento del Aluminio (Al) del recubrimiento hacia el interior del material base y por el movimiento del hierro (Fe) del material base, hacia el exterior del recubrimiento. En este proceso participan como veremos a continuación, otros aspectos que condicionan este proceso.

#### **13.2.1 ESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO POR “SLURRY” DE ALUMINIO SOBRE ACERO FERRÍTICO.**

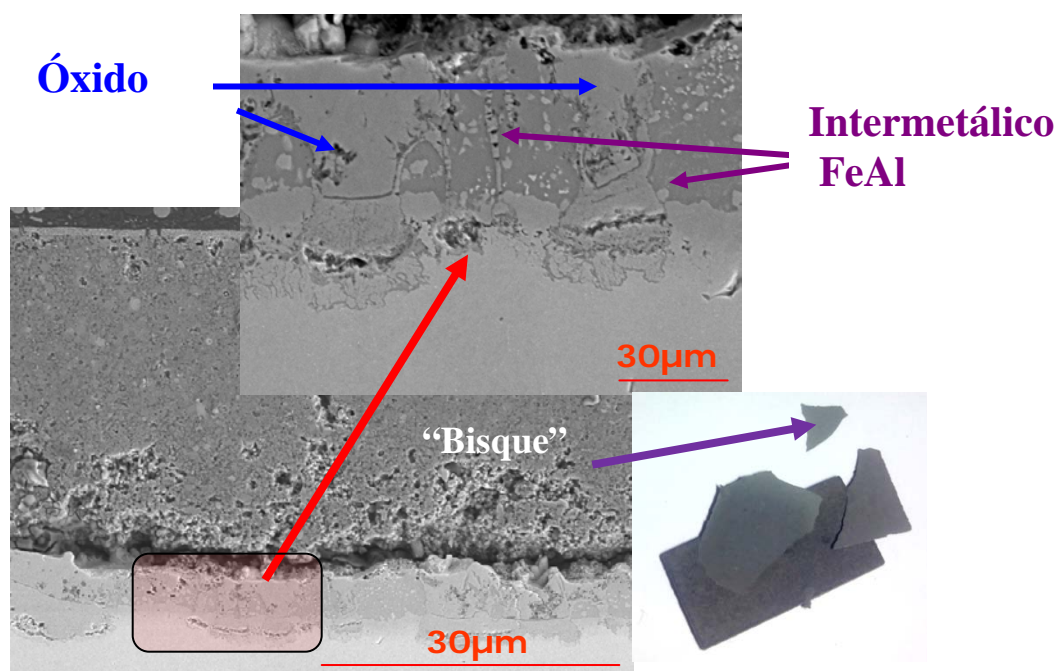
En la figura 94 se muestra la microestructura de un “slurry” de aluminio sin tratamiento térmico, el cual, consta de partículas de aluminio embebidas en una matriz aglutinante de ácido crómico/fosfórico sobre un acero P92 lijado

manualmente con lija de SiC de 120 micras de tamaño de grano. El tipo de formación de estas partículas genera una alta porosidad.



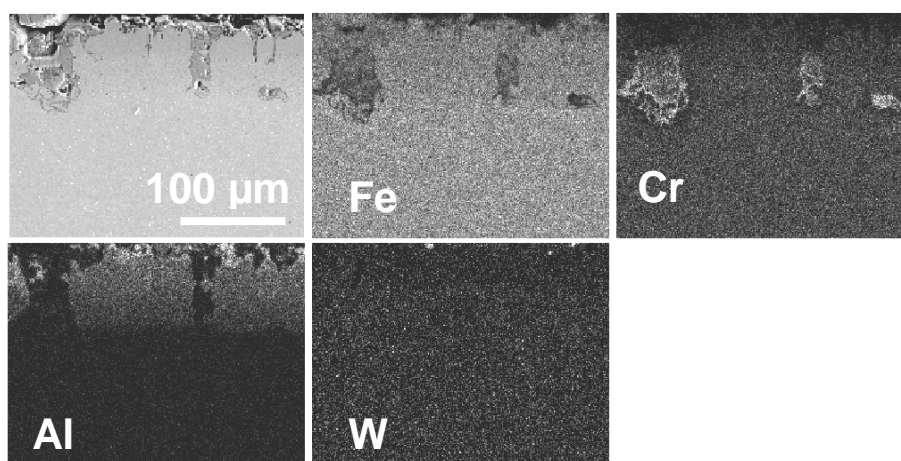
**Fig. 94: Sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio sin tratar térmicamente.**

Con la idea de evitar el tratamiento térmico, se intento con este recubrimiento, como se muestra la figura 95, el meterlo en el ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C durante 48 horas. Pero como se puede observar en la figura 95, aun formándose el intermetálico FeAl, no es lo suficientemente rápido en su formación como para evitar que el vapor se adentre a través de la porosidad en el material base, dando lugar a un inicio de oxidación, con indicios de volverse al cabo de poco tiempo catastrófica debido a la velocidad excesiva del crecimiento del óxido al tomar contacto con el material base visto en los materiales sin proteger. Como puede observarse en la micrografía, se produce la formación de una capa externa de pintura de aluminio que no llega a difundir denominada “bisque” con la microestructura de las partículas de Al, mostrada en la figura 94, que como he comentado anteriormente y debido a su porosidad no sella el paso de vapor hacia el material base.



**Fig. 95:** Sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio sin tratamiento térmico, después de ensayarlo en atmósfera 100% vapor a 650°C durante 48h.

En el mapa de los elementos de la sección transversal del recubrimiento con “slurry” de aluminio sin tratamiento térmico de la figura 96 se muestra más claramente esta oxidación.



**Fig. 96:** Mapa de la sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio sin tratamiento térmico, después de ensayarlo en atmósfera 100% vapor a 650°C durante 48h.

Sin embargo, si sometemos al recubrimiento de “slurry” de aluminio a un tratamiento térmico de difusión de 10 horas a 700°C, Se obtiene un recubrimiento más uniforme y denso como muestra la microestructura obtenida<sup>[129-132]</sup> de la figura 97.

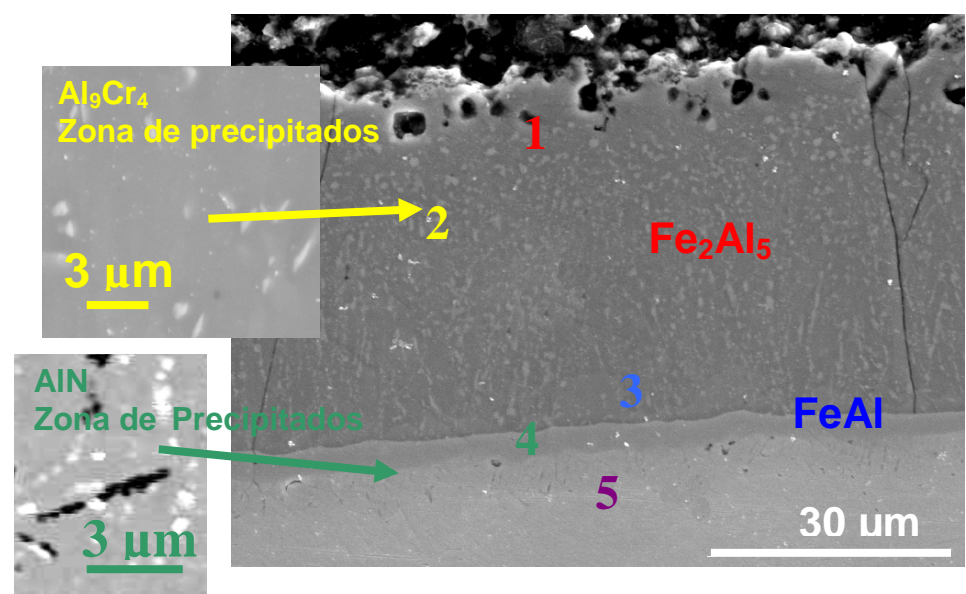


Fig. 97: Sección transversal de un acero ferrítico recubierto con “slurry”

El análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en la micrografía del recubrimientos de “slurry” de aluminio sobre acero ferrítico con un 9% en Cr es.

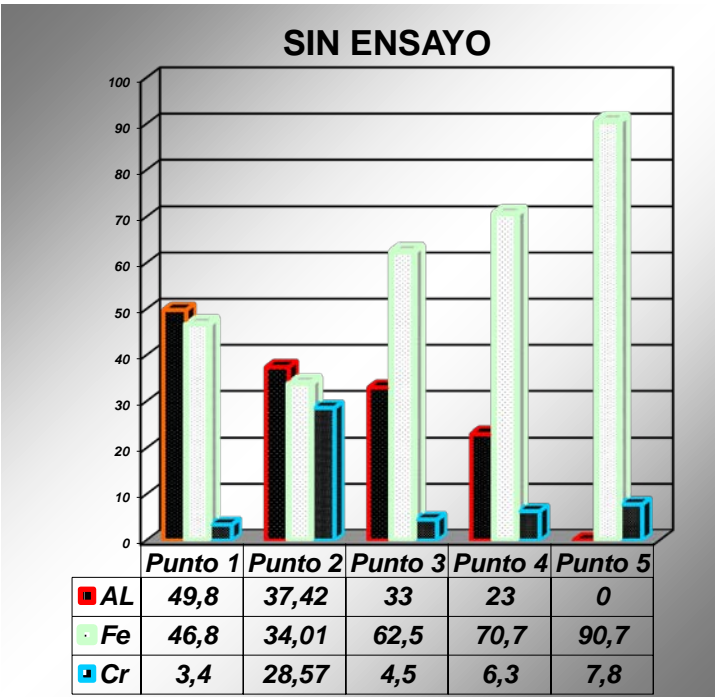


Tabla 12: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados.

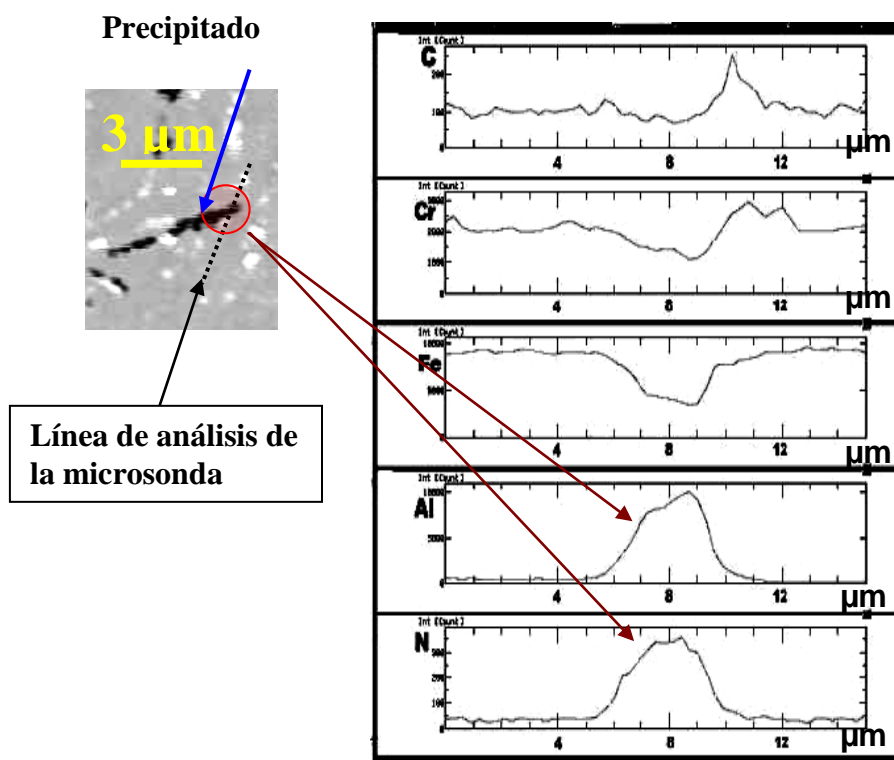
La microestructura del recubrimiento de aluminio por slurry tras el tratamiento térmico, consta de las distintas capas que se describen a continuación: Una capa más externa y de más espesor, formada por una fase intermetálica  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  que sirve de matriz para precipitados de cromo – aluminio:

Debido a la fragilidad de esta fase junto con la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre las distintas fases y el material base, se producen grietas que se reparten a lo largo de todo el recubrimiento por causa de la relajación de tensiones en el enfriamiento tras el tratamiento térmico.

A continuación se puede observar una capa de una fase intermetálica de  $\text{FeAl}$  que es la fase más estable y favorece a la acción protectora de este tipo de recubrimientos.

Por último, se observa justamente debajo de la interfase entre el recubrimiento y el sustrato, una zona de difusión de aluminio donde se pueden localizar precipitados aciculares de  $\text{AlN}$ , producidos por únicamente el 0,05 % en peso de Nitrógeno contenido en los estos aceros ferríticos. Esta zona también irá creciendo a lo largo del ensayo y es una de las responsables de la pérdida de capacidad protectora del intermetálico de aluminio, debido a que va disminuyendo su concentración de aluminio en superficie.

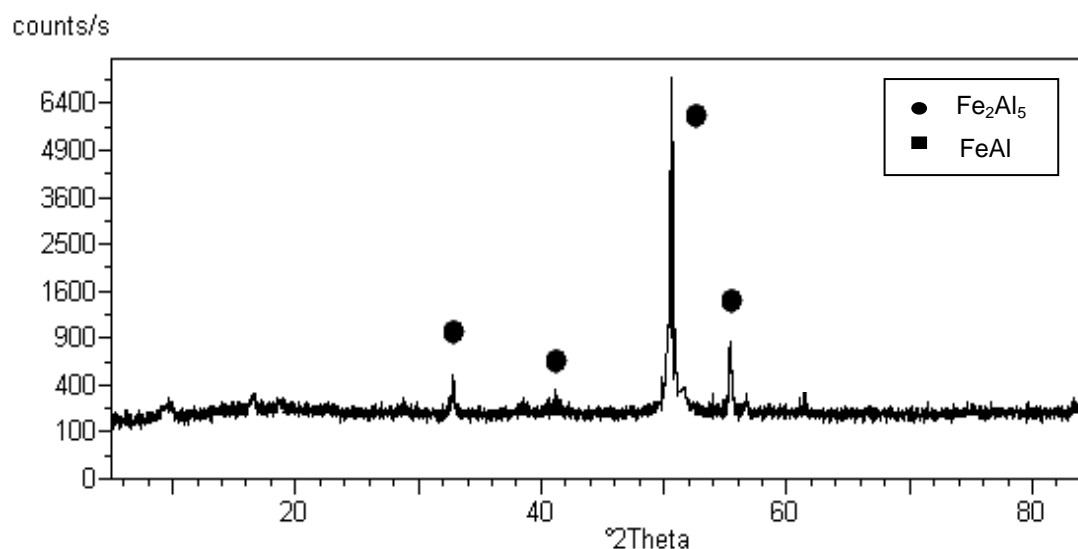
En la figura 98 puede verse los resultados de la microsonda (EPMA) donde se observa al hacer el estudio sobre la línea discontinua negra la confirmación que los precipitados aciculares de color negro dentro del sustrato P92 mostrados en la figura anterior son precipitados de  $\text{AlN}$ .



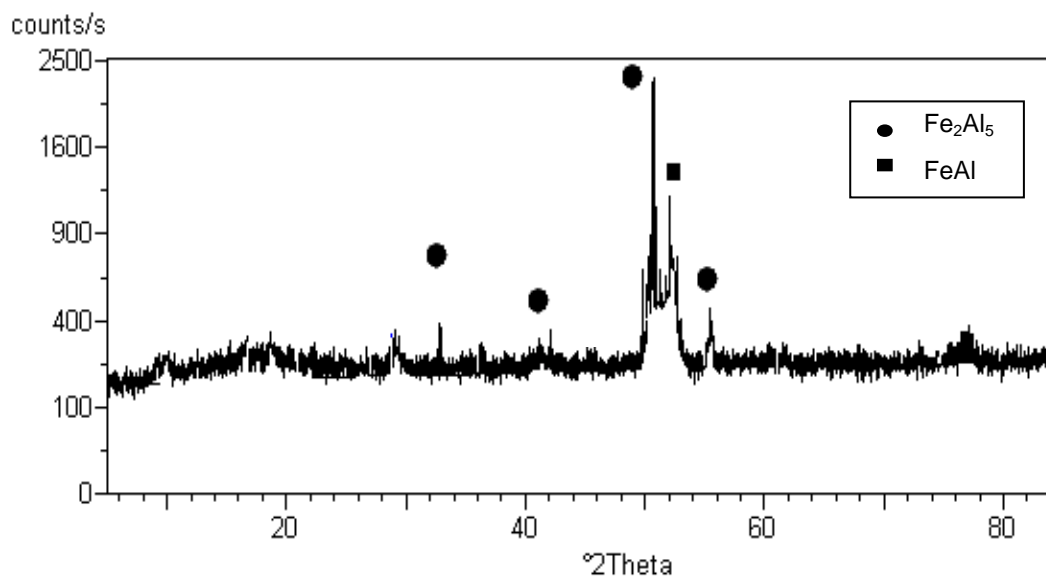
**Fig. 98:** Análisis de microsonda de un precipitado de AlN del sustrato P92 recubierto con “slurry” de Al oxidado a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.

Las fases  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y  $\text{FeAl}$  han sido identificadas mediante estudios realizados por difracción de rayos X de los cuales la figura 99 muestra los realizados sobre el recubrimiento de “slurry” de aluminio después de haber realizado un tratamiento térmico de difusión durante 10 horas a 700°C, observándose únicamente la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  más superficial. Para poder ver la siguiente fase de  $\text{FeAl}$ , se tuvo que debastar la muestra con una lija de 120 micras hasta llegar a esta fase, como se puede ver en la difracción de rayos x de la figura 100.





**Fig. 99:** Difracción de rayos X de un acero ferrítico recubierto con “slurry” y aluminio tratado térmicamente durante 10 horas a 700°C

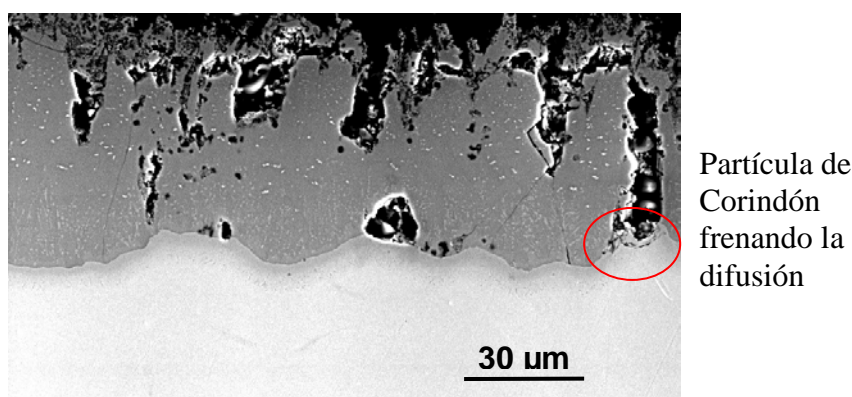


**Fig. 100:** Difracción de rayos X de un acero ferrítico recubierto con “slurry” y aluminio tratado térmicamente durante 10 horas a 700°C tras ser desbastado.



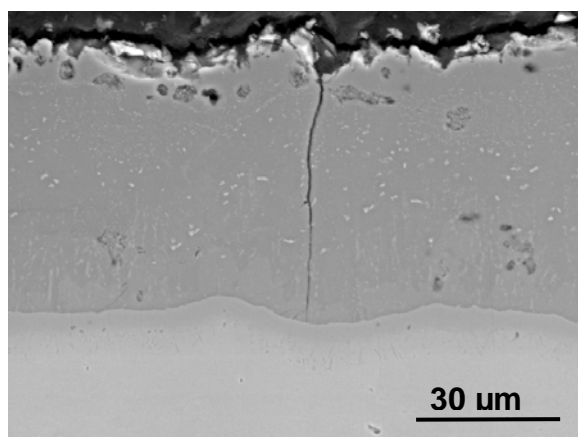
### 13.2.2 EFECTO DE LA PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL SUSTRATO SOBRE EL RECUBRIMIENTO.

El efecto de la preparación superficial en los aceros ferríticos antes de ser recubiertas con el “slurry” de aluminio toma un papel realmente importante. El uso del comercialmente proceso de chorreado mediante corindón angular, tiene un efecto perjudicial en el proceso de tratamiento térmico de difusión provocado por la incrustación de partículas de corindón en la interfase con el recubrimiento que puntualmente frena el proceso de la difusión, dejando zonas donde es más fácil el acceso del vapor de agua y que da lugar un rápido proceso de oxidación. Éste efecto queda ilustrado en la figura 101.



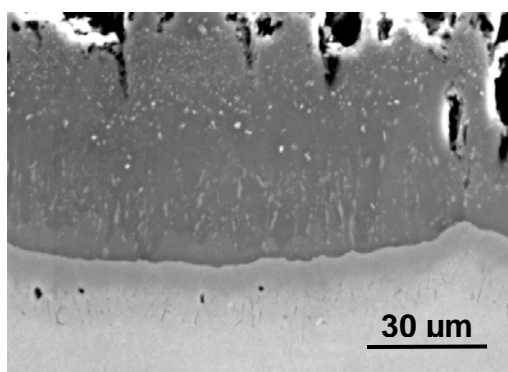
**Fig. 101: Sección transversal de un acero P92 preparado superficialmente mediante chorreado de corindón angular y recubierto a su vez con “slurry” de aluminio después de tratar térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte.**

Para obtener un recubrimiento lo suficientemente homogéneo es necesario tener un rugosidad de como máximo 1 Ra evitando la incrustación de materiales en la interfase, esto se obtiene lijando la probeta con SiC de 120 micras de tamaño de grano y un posterior lavado con acetona en baño de ultrasonidos obteniéndose el recubrimiento de la figura 102 con la característica grieta mencionada anteriormente.

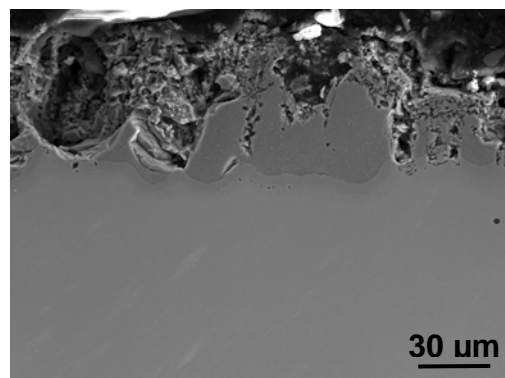


**Fig. 102: Sección transversal de un acero P92 preparado superficialmente mediante lija de SiC de 120 micras de tamaño de grano recubierto con “slurry” de aluminio después de tratarlo térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte.**

Debido a que industrialmente está más arraigado el uso del chorreado, se intentó la preparación superficial del material usando otros materiales como la perla de vidrio. El experimento consto en chorrear el material con corindón y después con perla de vidrio para bajar la rugosidad e intentar desprender de la interfase el corindón embebido. Los resultados fueron dispares (figura 103 a y b) posiblemente debido a que en algunas zonas la perla de vidrio no fue suficiente para arrancar el corindón incrustado.



a)



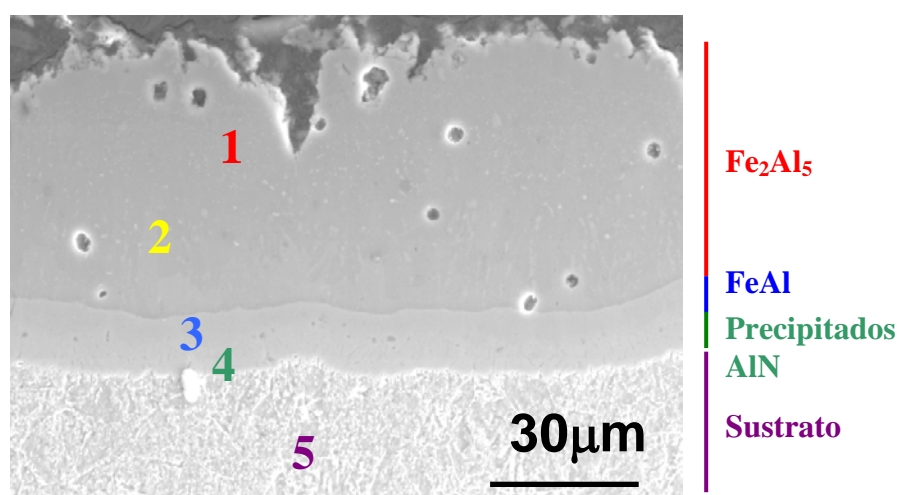
b)

**Fig. 103: Sección transversal de dos aceros P92 preparados superficialmente mediante chorreado con corindón y posterior tratamiento con perla de vidrio y recubierta a su vez con “slurry” de aluminio después de tratar térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte.**

### 13.2.3 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR “SLURRY” A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.

Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con “slurry” de aluminio en el acero ferrítico P91 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 104 a 110 y a continuación, en las tablas 12 a 17, se muestra los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en las micrografías de los recubrimientos de “slurry” de aluminio sobre acero ferrítico con un 9% en Cr anteriores.

En las tablas el punto 1 representa la fase intermetálica  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , el punto 2 los precipitados de cromo-aluminio, el punto 3 la fase  $\text{FeAl}$ , el punto 4 la zona de difusión del aluminio en el sustrato y el 5 el sustrato.



**Fig. 104:** Oxidación de aceros recubrimientos con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras el Tratamiento Térmico de difusión.

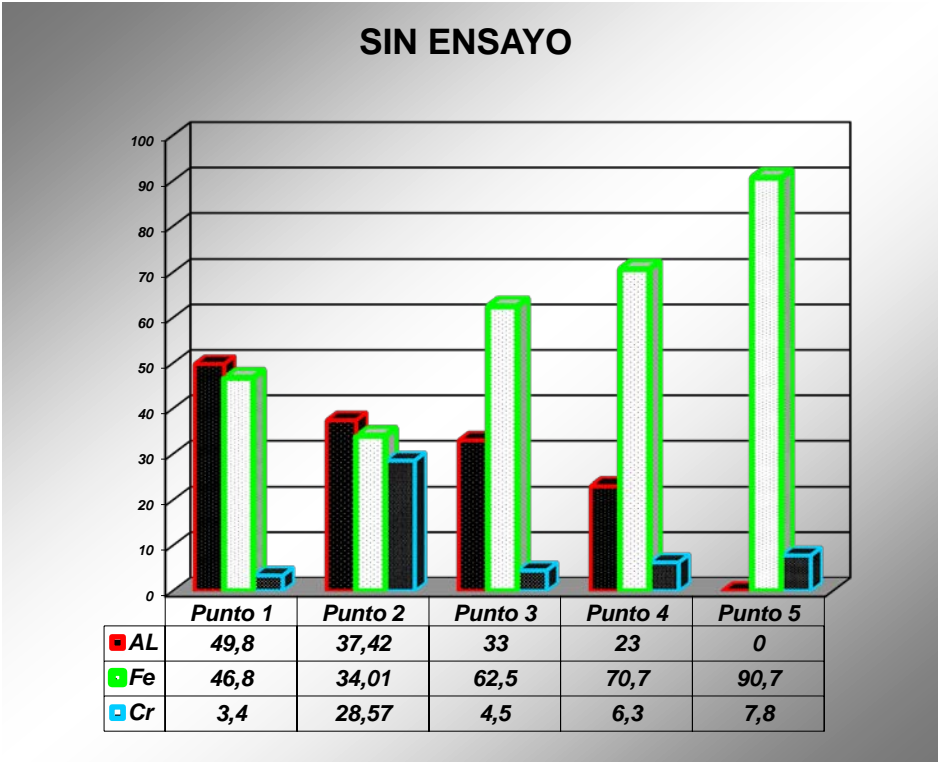


Tabla 12: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , 2. Precipitados de cromo-aluminio, 3.  $\text{FeAl}$ , 4. Zona de difusión del aluminio en el sustrato y 5. Sustrato.

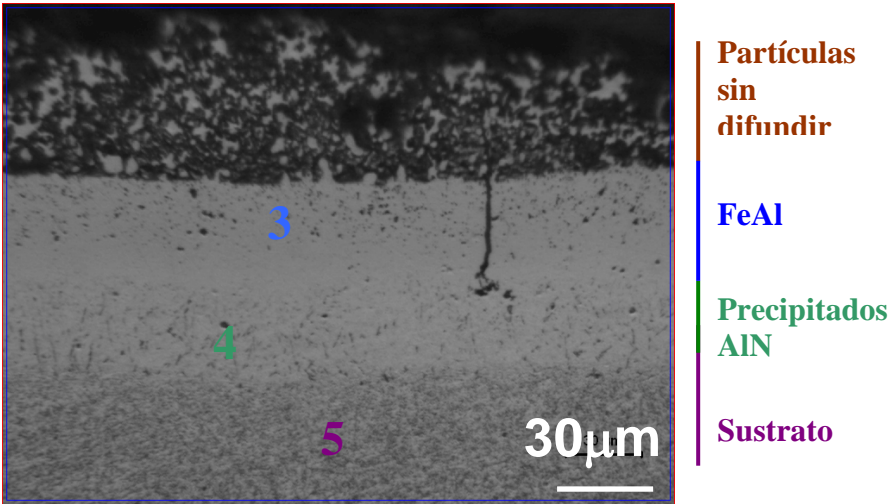
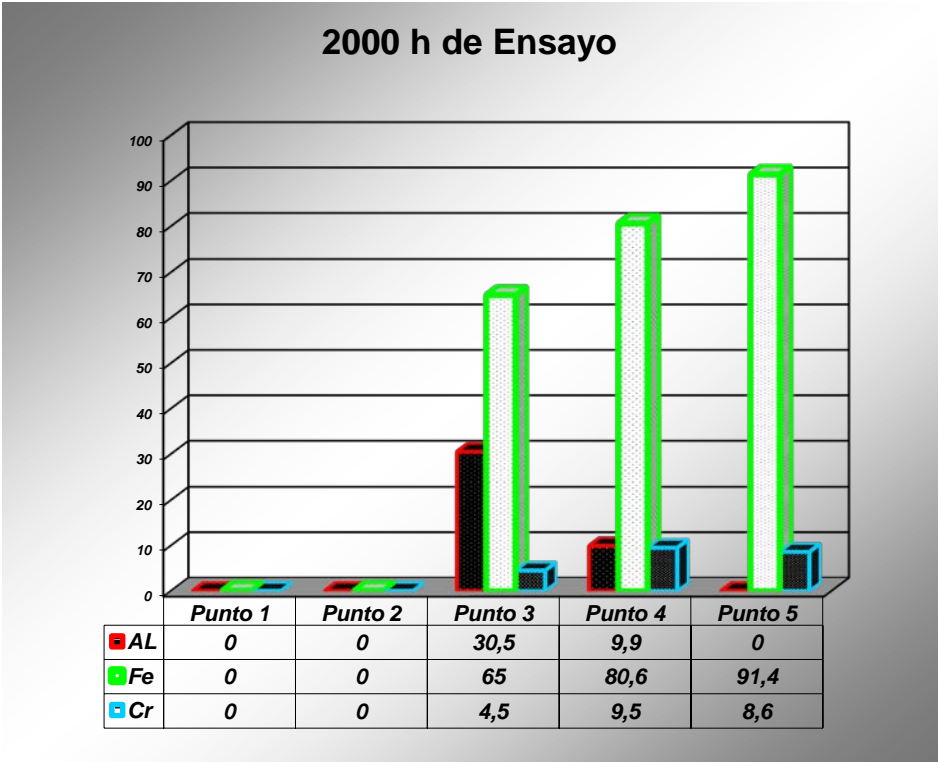
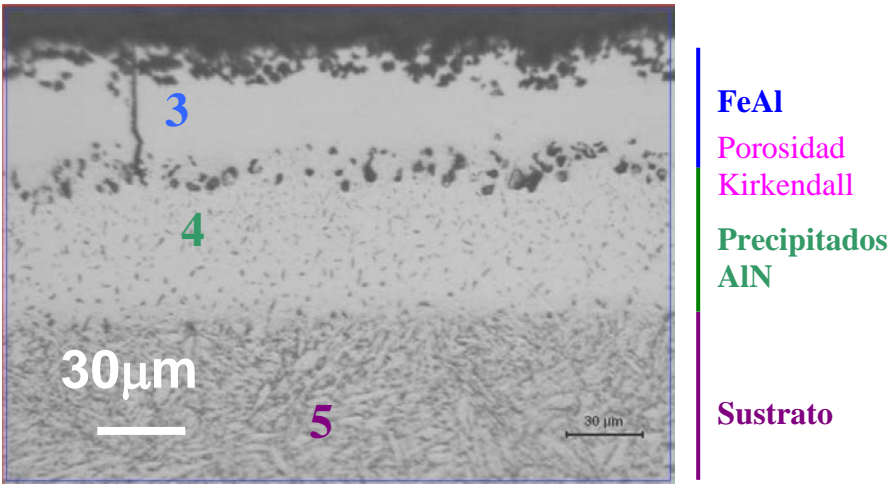


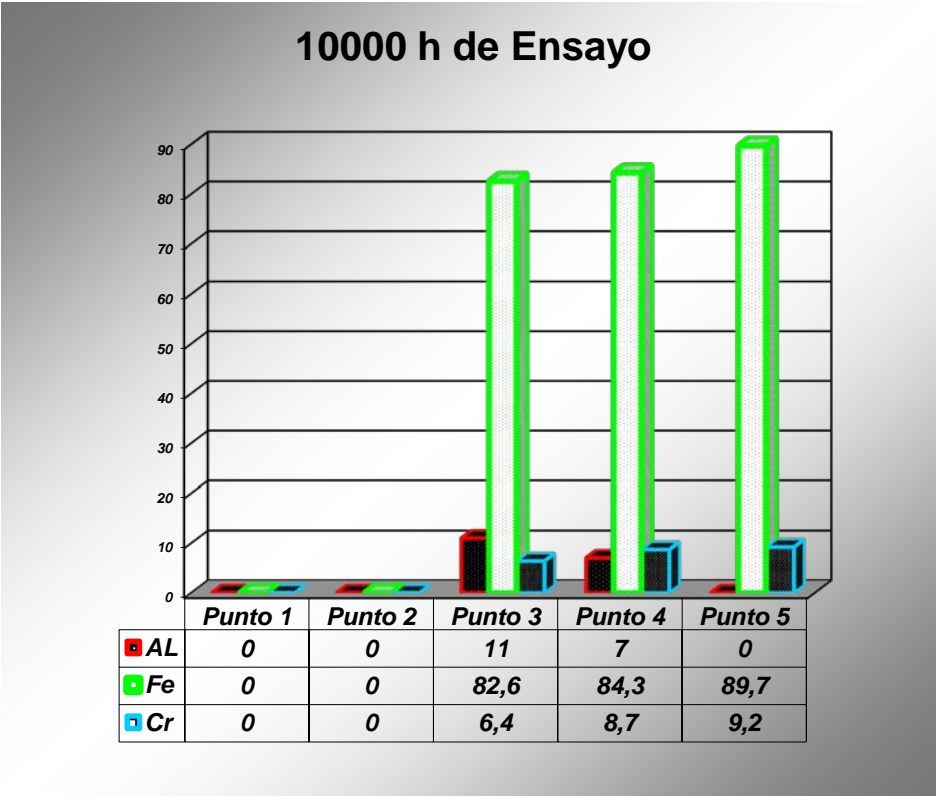
Fig. 105: Oxidación del acero recubrimiento con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 2000h de ensayo.



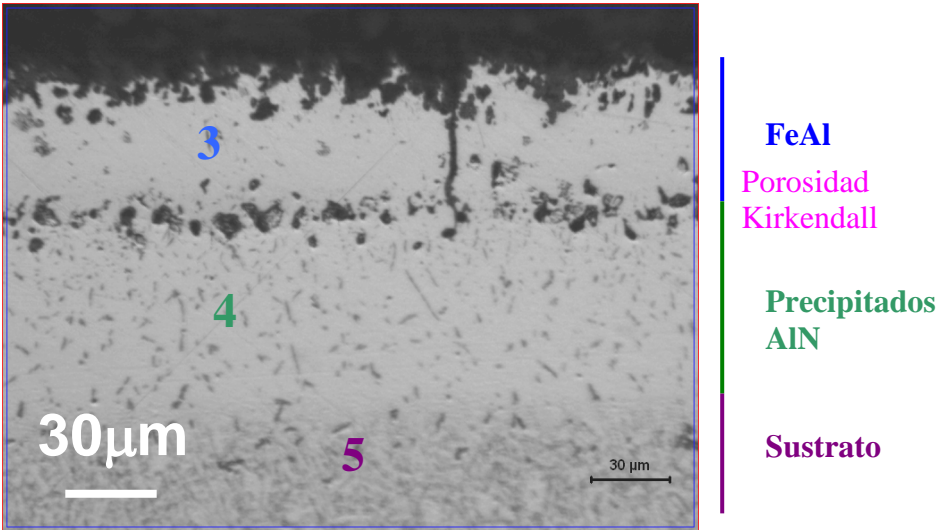
**Tabla 13:** Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , 2. Precipitados de cromo-aluminio, 3.  $\text{FeAl}$ , 4. Zona de difusión del aluminio en el sustrato y 5. Sustrato.



**Fig.106:** Oxidación del acero recubrimiento con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 10000h de ensayo.



**Tabla 14: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , 2. Precipitados de cromo-aluminio, 3.  $\text{FeAl}$ , 4. Zona de difusión del aluminio en el sustrato y 5. Sustrato.**



**Fig. 107: Oxidación del acero recubrimiento con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 20000h de ensayo.**



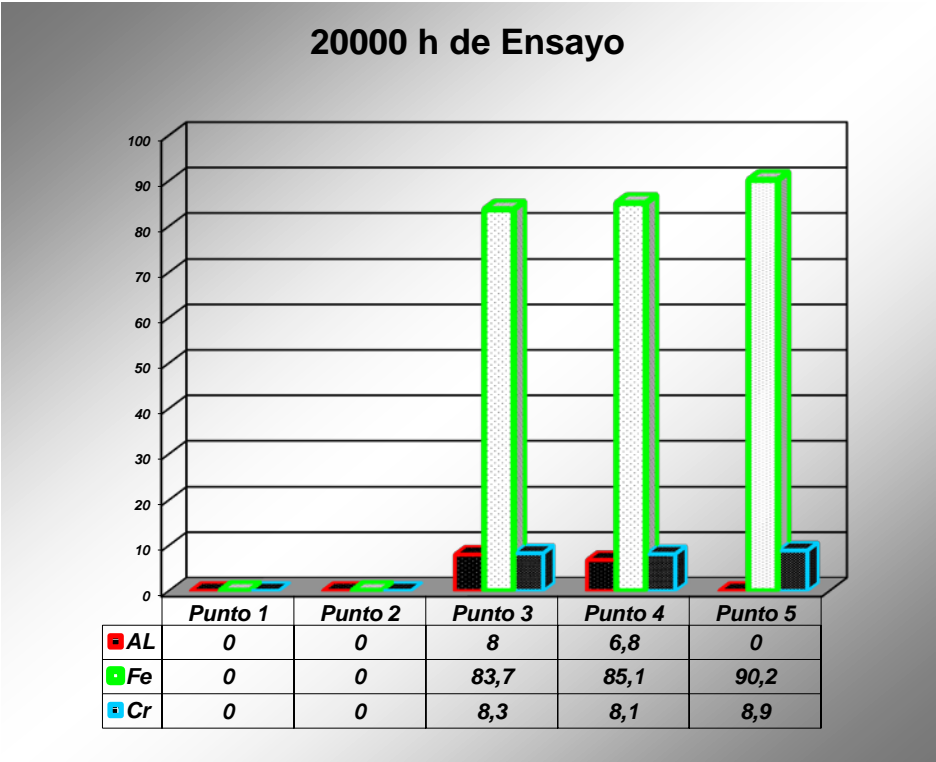


Tabla 15: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, 2. Precipitados de cromo-aluminio, 3. FeAl, 4. Zona de difusión del aluminio en el sustrato y 5. Sustrato.

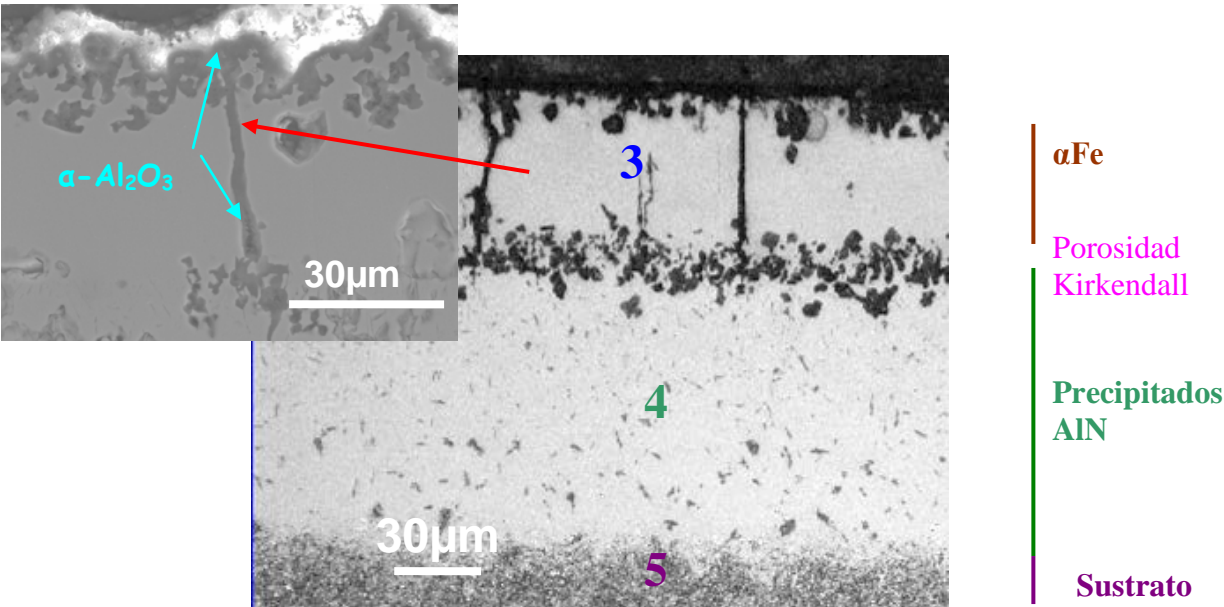


Fig. 108: Oxidación del acero recubrimiento con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 40.000h de ensayo.

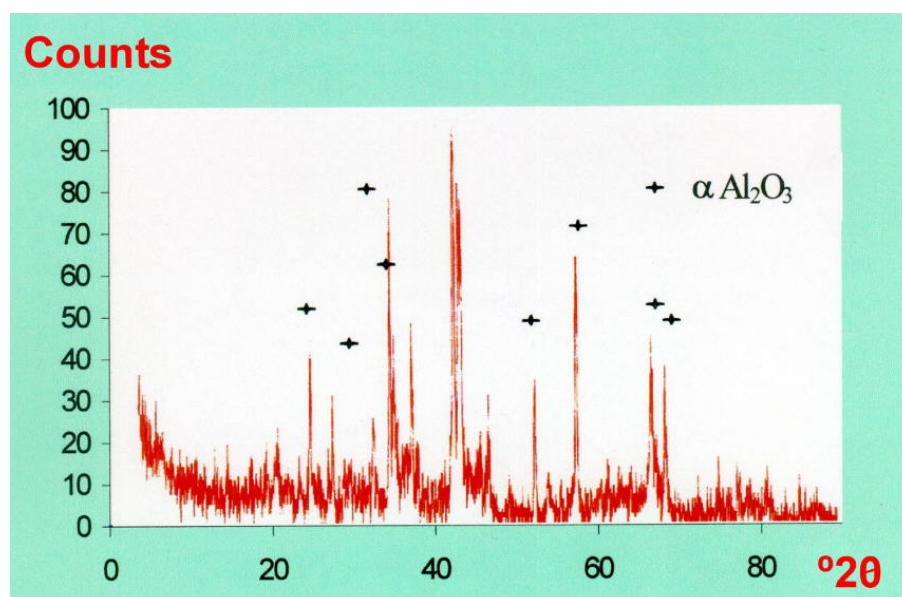


Fig. 109: Rayos X de la superficie del acero P91 recubierto con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 40.000h de ensayo.

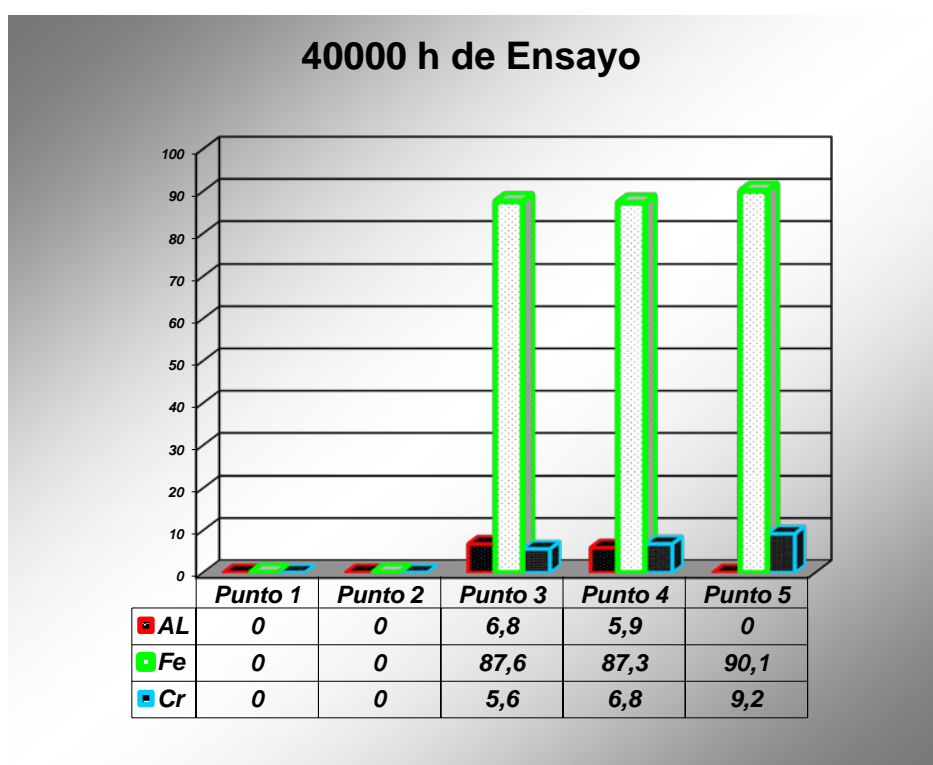


Tabla 16: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , 2. Precipitados de cromo-aluminio, 3.  $\text{FeAl}$ , 4. Zona de difusión del aluminio en el sustrato y 5. Sustrato.



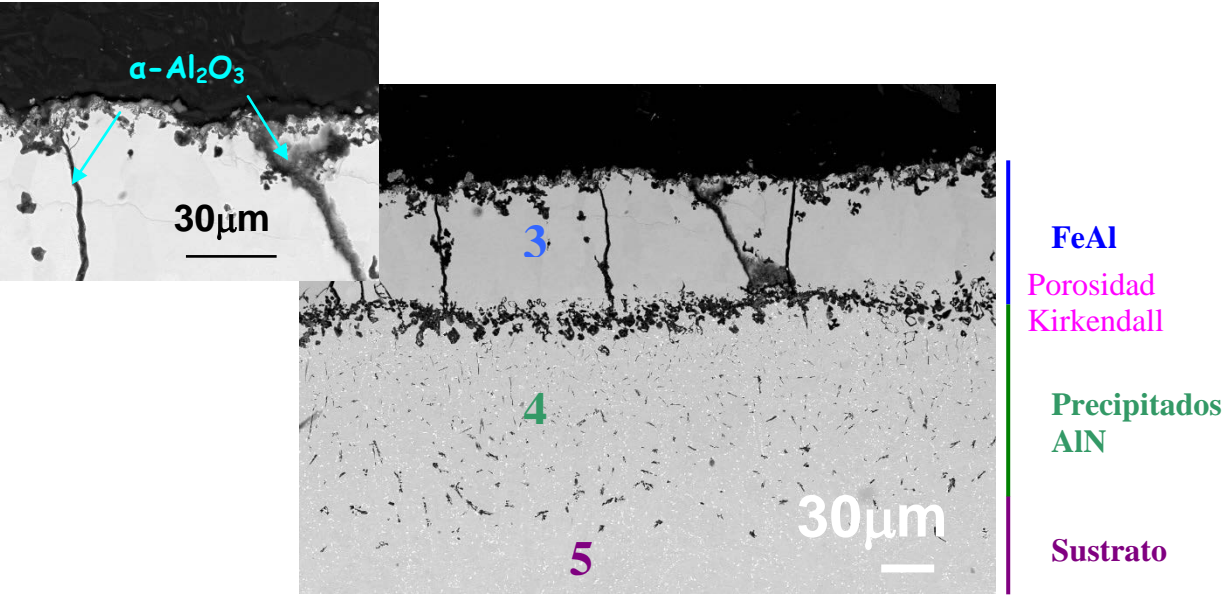


Fig. 110 Oxidación del acero recubrimiento con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 70.000h de ensayo.

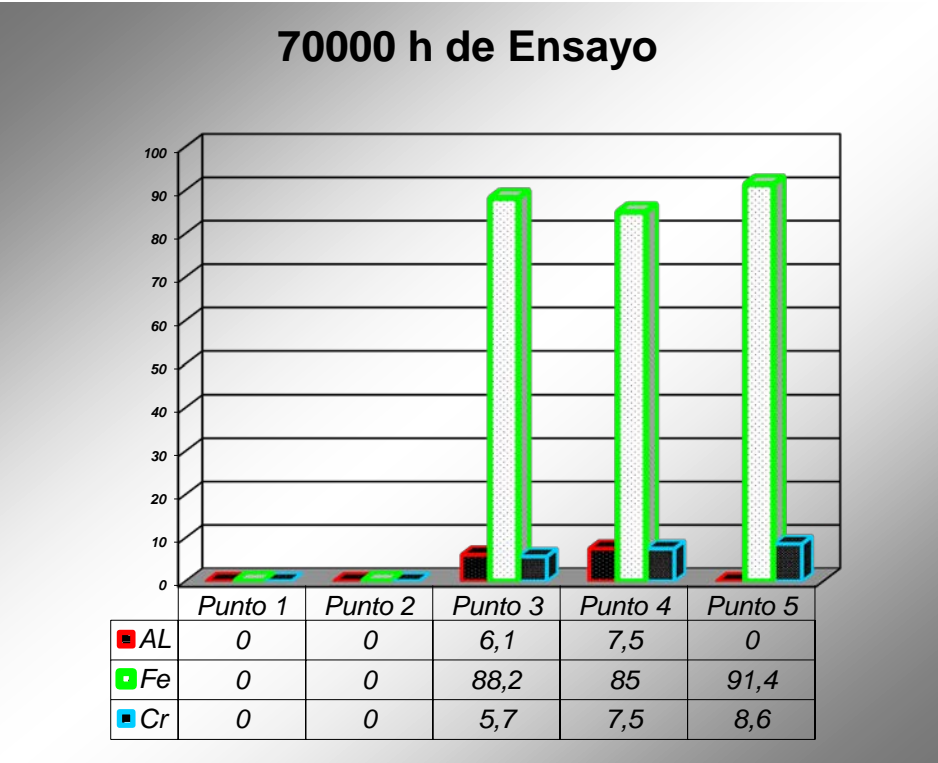
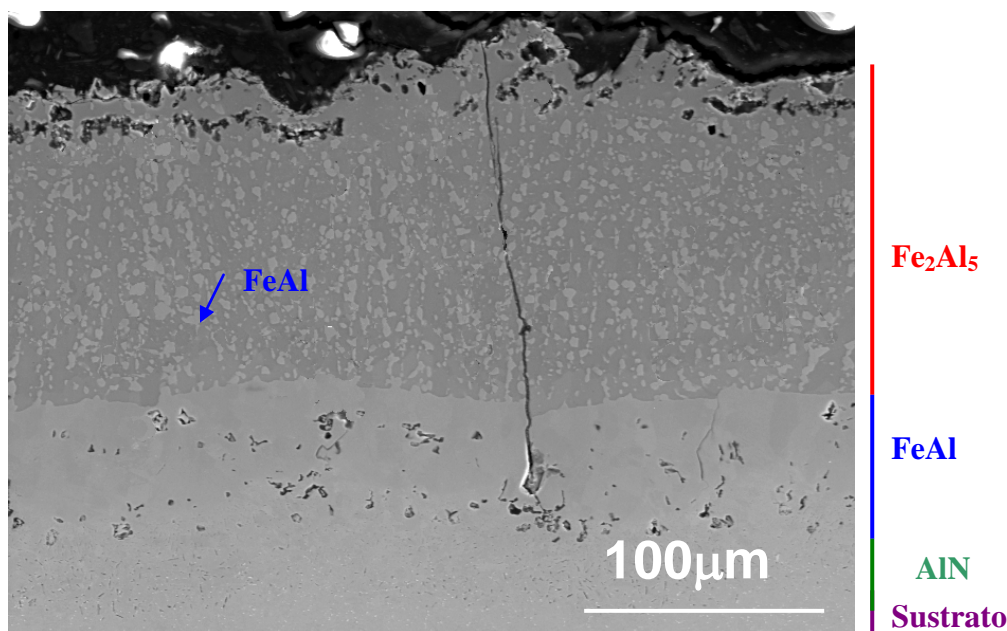


Tabla 17: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, 2. Precipitados de cromo-aluminio, 3. FeAl, 4. Zona de difusión del aluminio en el sustrato y 5. Sustrato.

Como se muestran en la evolución de las micrografías de este recubrimiento y en especial en la de la figura 95 del recubrimiento con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C tras 70.000 horas de ensayo. Las grietas generadas durante el tratamiento térmico del “slurry” no se adentran en el interior del material base y parecen morir en la intercara con este, sin mostrar una influencia directa en la oxidación del recubrimiento.

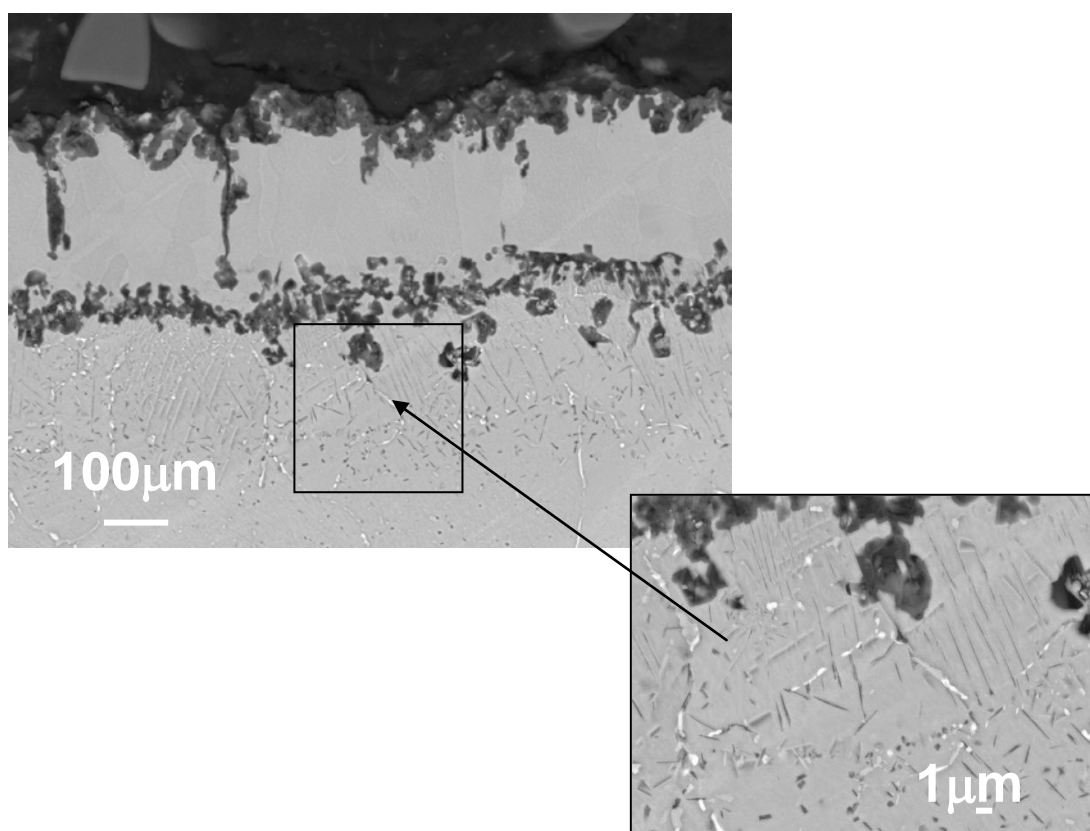
La figuras 111 y 112, demuestran la formación aun a estas bajas temperaturas de una capa de  $\alpha$ -alúmina protectora que se forma en la superficie del recubrimiento de “slurry” de aluminio, la cual según va transcurriendo el tiempo de ensayo, crece muy ligeramente en espesor hasta alcanzar aproximadamente las 9  $\mu\text{m}$ .

Si nos fijamos en las micrografías de la evolución del recubrimiento a lo largo del ensayo, vemos como, éste, evoluciona aumentando la fase de FeAl a expensas de la mayoritaria  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , para convertirse totalmente en FeAl entorno a las 3000 horas dependiendo de la cantidad de capa depositada inicialmente. Esta evolución se ve claramente en la microestructura de figura 96 donde ya en la capa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  se empiezan a observar el crecimiento puntual de la fase FeAl.



**Fig. 111: Proceso de Transformación de la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  en la fase FeAl tras 2000 h de ensayo en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C.**

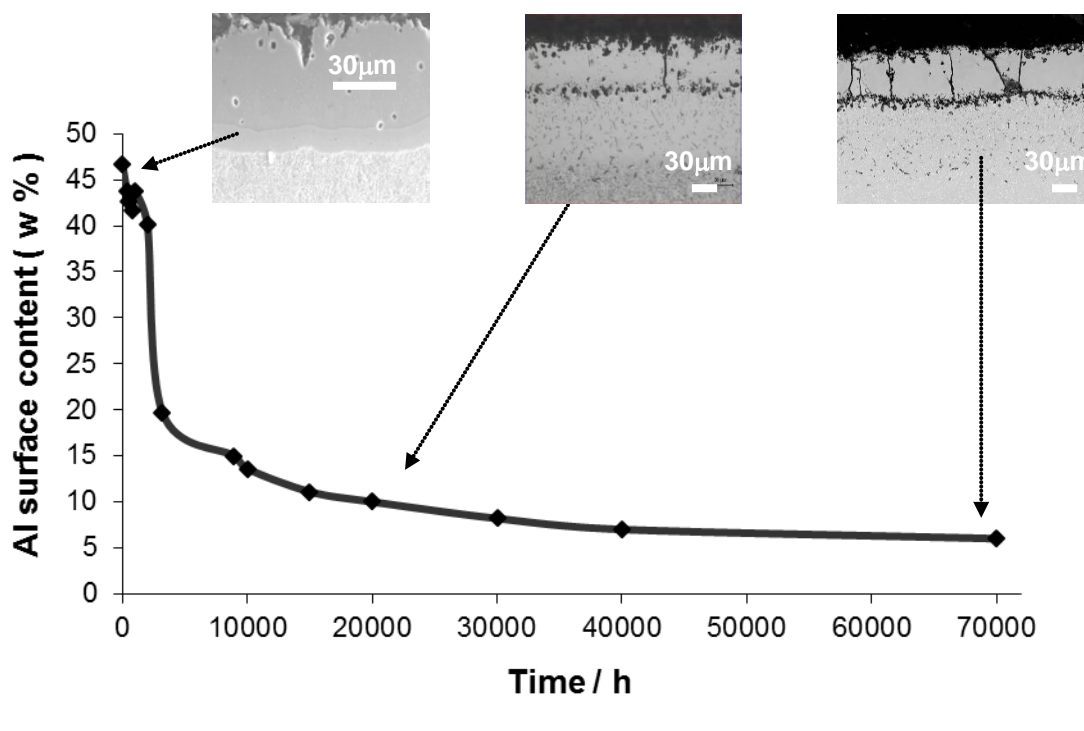
Uno de los problemas de estos recubrimientos y que produce una pérdida de la capacidad protectora del intermetálico, es la pérdida de concentración en superficie del aluminio, debido a la migración de este hacia el interior para formar los precipitados aciculares de AlN que se forman con solo un contenido del 0,05% de N del acero ferrítico, contenido que favorece a la resistencia mecánica del material. Estos precipitados se van extendiendo hacia el interior del material base aumentando su tamaño cuanto más profundidad adquieren como lo demuestra la micrografía de la figura 112.



**Fig. 112: Micrografía detalle de la forma y tamaño de los precipitados de AlN de un recubrimiento de “slurry” de aluminio tras 8000 horas de ensayo en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C**

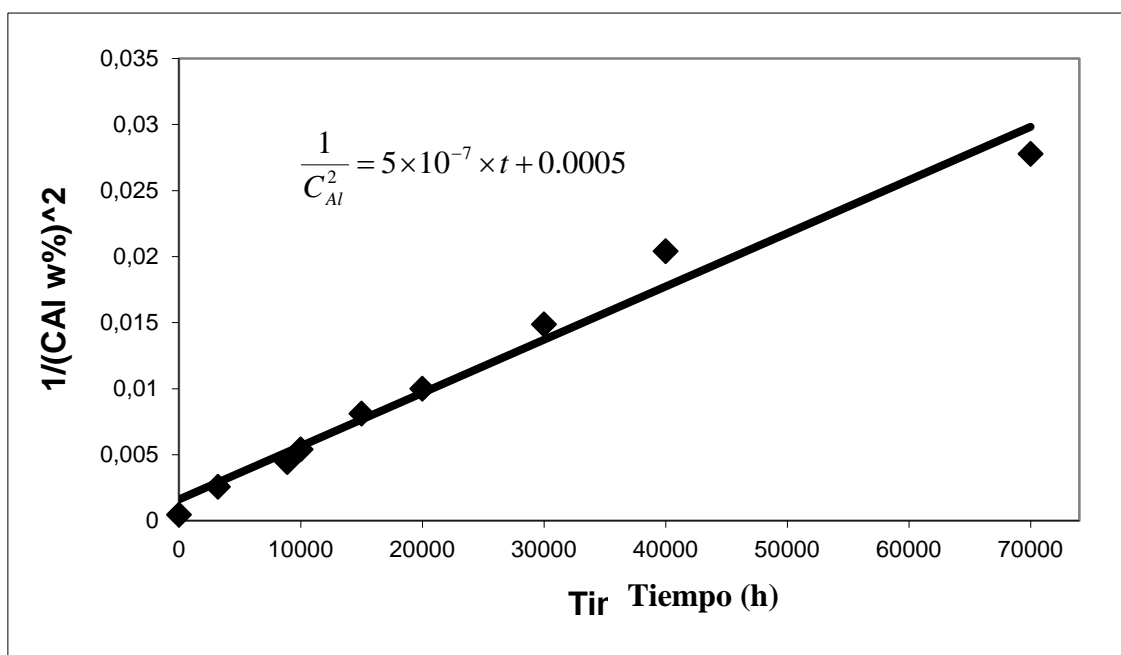
En la figura 112 también se observa claramente en la intercara recubrimiento-sustrato cierta porosidad, denominada de Kirkendall, que se forma por la diferencia en las velocidades de difusión del Al del “slurry” hacia dentro del sustrato, la cual, va disminuyendo a lo largo del ensayo según va aumentando la concentración del aluminio en la zona de precipitados, frente a las más rápida velocidad del Fe del sustrato hacia el recubrimiento.

En la figura 113 se muestra como varía la concentración de aluminio ( $C_{Al}$ ) justo por debajo de la capa de alúmina a lo largo del tiempo, lo que nos permite estimar el tiempo de vida de estos recubrimientos, como cabía esperar, esta concentración va disminuyendo debido a la difusión del aluminio hacia el sustrato para la formación de nitruros de aluminio y hacia la superficie para la formación de la capa protectora de alúmina.



**Fig. 113: Concentración del aluminio a lo largo del ensayo de oxidación del acero P91 recubierto con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C.**

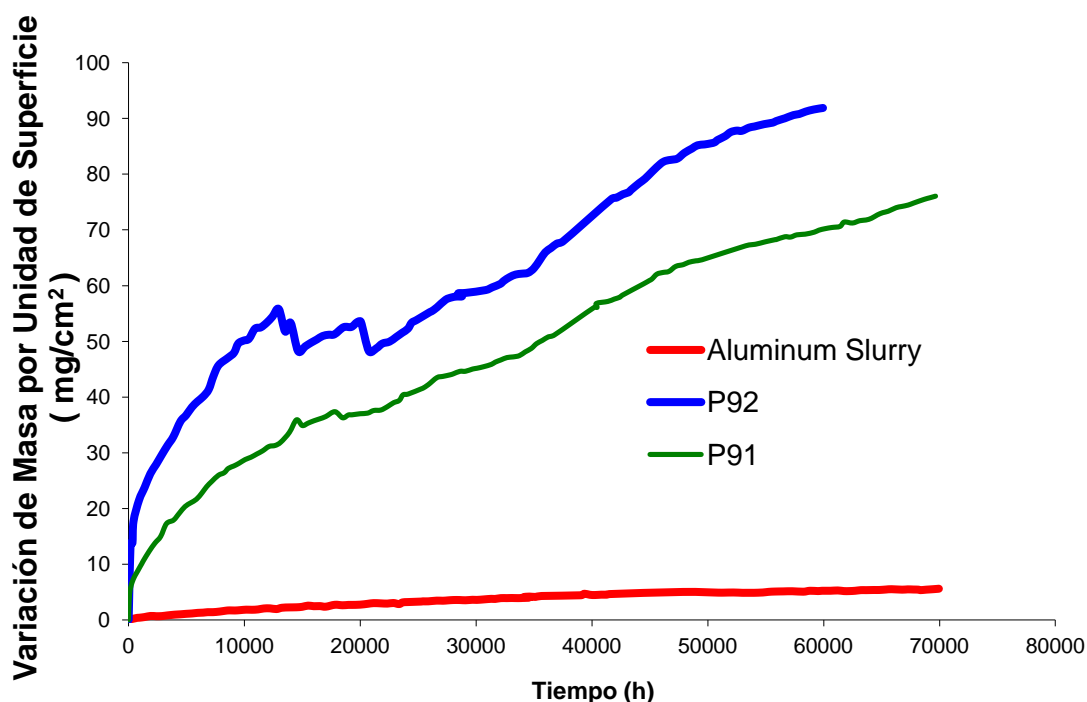
En la figura 114, se muestra un ajuste empírico lineal en forma de  $\frac{1}{C_{Al}^2}$  cuya ecuación predice la concentración de aluminio en función del tiempo. Esta ecuación nos da una estimación de cuando la concentración del aluminio llegará a su estado crítico que según varios autores se encuentra en el 5% en ausencia de Cr, pero posiblemente pueda incluso llegar a 4% en presencia de éste. Aunque esto no garantiza que el recubrimiento no pueda fallar por otros motivos como pueda ser la exfoliación debida a la porosidad de Kirkendall, aun así el experimento continúa y será el que nos determine el tiempo real de subsistencia de este tipo de recubrimiento.



**Fig. 114: Ajuste empírico lineal de la Concentración del aluminio a lo largo del ensayo de oxidación del acero P91 recubierto con “slurry” de aluminio en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C.**

Usando esta ecuación podemos estimar que para que la concentración del aluminio se encuentre en el 5 % el tiempo de permanencia en el ensayo ha de ser de unas 80000 horas y la suposición de que en presencia de Cr el recubrimiento pueda proteger con únicamente un 4% de Aluminio, el tiempo estimado se dispararía hasta las 124.000 horas, siempre y cuando no se vea afectada por otros factores, pero como se comenta anteriormente solo los resultado empíricos nos validarán o no esta hipótesis.

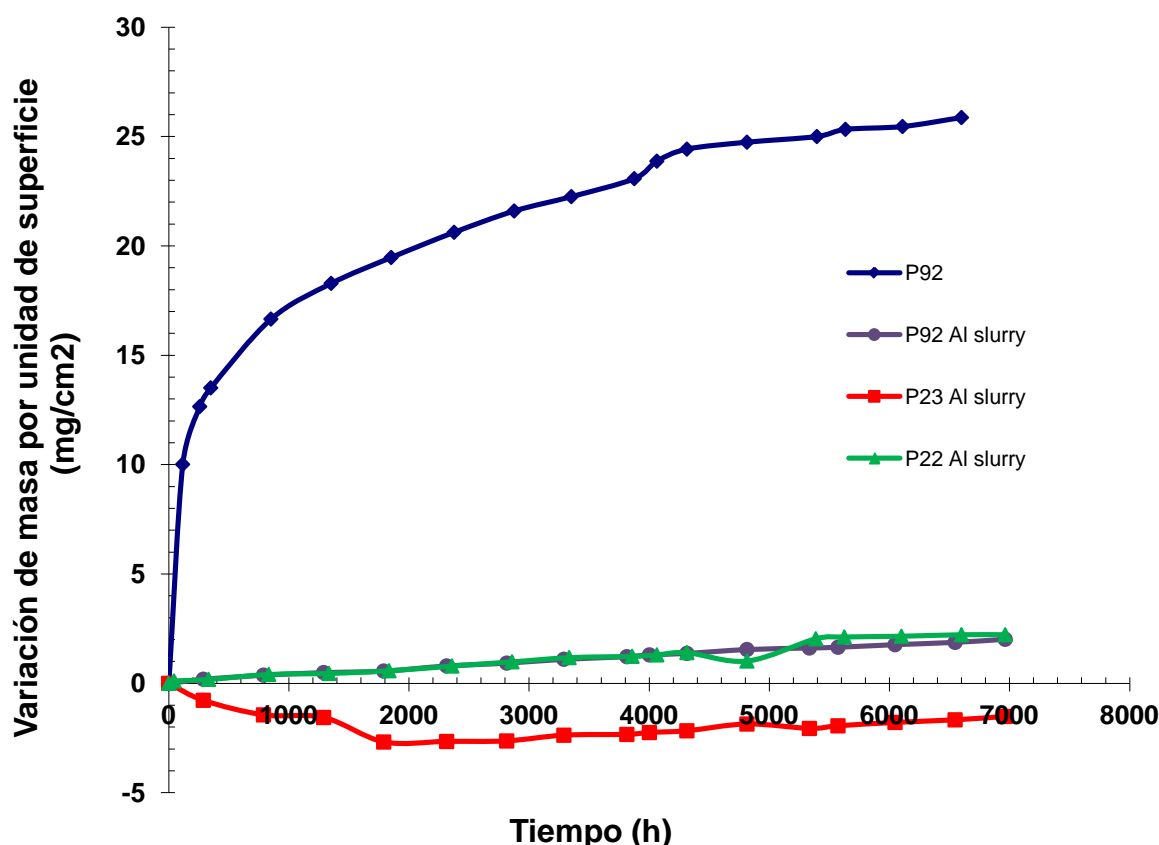
El resultado de la variación de masa por unidad de superficie en atmósfera 100% vapor de agua a 650°C que se muestra en la figura 115 demuestra que este tipo de recubrimiento se comporta de forma protectora frente a la corrosión al menos hasta las 70.000 horas de ensayo.



**Fig. 115: Comparación del comportamiento frente a la oxidación de aceros sin recubrir y recubiertos con “slurry” de Al oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

#### **13.2.4 Comparación en la evolución de los aceros ferríticos P22, P23 y P92 recubiertos por “slurry” a 650°C en atmósfera de 100% vapor de agua.**

Las gráficas de la figura 116 corresponde a los resultados gravimétricos de los aceros P22, P23 y P92 recubiertos con slurry de Al y ensayados durante 7000h en atmosfera 100% vapor de agua a 650°C. El recubrimiento de slurry de Al sobre P23, muestra una ligera pérdida de peso inicialmente, esto es debido al desprendimiento de la parte superficial del recubrimiento de aluminio que en el proceso de difusión no llega a difundir del todo, quedándose superficialmente, en forma de cascarilla o bisque como ya se mostro en las figuras 94 y 95, con lo que al no limpiarse correctamente antes del ensayo, en su manipulación para la medida del peso, se desprende.



**Fig. 116: Comparación del comportamiento frente a la oxidación de los aceros P22, 23 y 92 sin recubrir y recubiertos con “slurry” de Al, ensayados a 650°C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

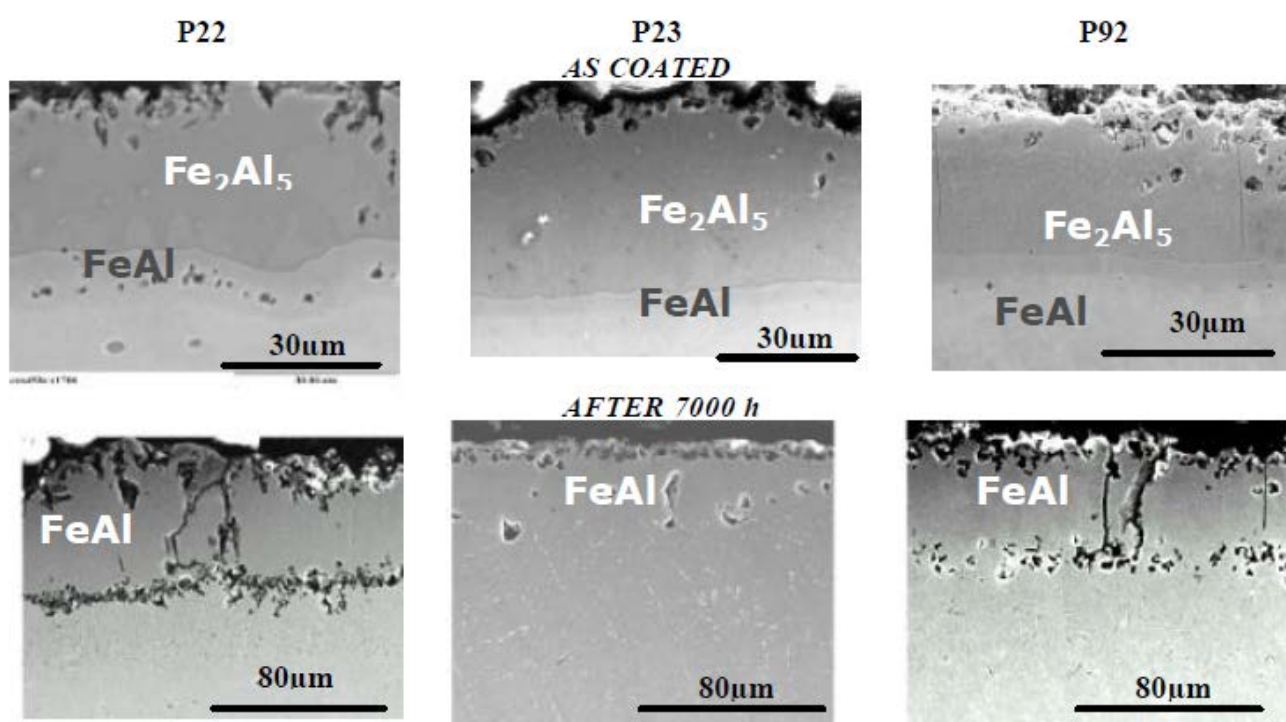
Como se observa en la Figura 117, los tres materiales recubiertos presentan una microestructura muy similar, pero mientras en el P92 aparecen precipitados ricos en Cr en la capa más externa ( $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ) en el P22 y el P23 estos precipitados parecen no existir. El contenido de Aluminio en los tres recubrimientos es similar, ver tabla 18 y como ocurría en el P92 recubierto, aparecen grietas transversales de relajación de tensiones tanto en el P22 como en el P23 recubierto, debido a la fragilidad de la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

Como ya he mencionado anteriormente, en el recubrimiento de Al slurry sobre P92, éste va difundiendo hacia el interior hasta que completa la formación del intermetálico  $\text{FeAl}$ , aproximadamente sobre las 4000h de ensayo, con un contenido en Al del 14.8% en peso, ver tabla 18. Debajo de la capa de  $\text{FeAl}$  se genera una zona con precipitados aciculares de  $\text{AlN}$ , la cual va creciendo con el tiempo a la vez que propicia la formación de porosidad Kirkendall en la entrecara de esta fase y el material base.



Al igual que en el P92, la fase FeAl se forma a las 4000h en el Al slurry sobre P22, con la diferencia que la concentración de Al en la superficie del orden del (28.9% en peso) así como la porosidad en la entrecara aumenta considerablemente. Esta porosidad puede propiciar el desprendimiento del recubrimiento y la consiguiente oxidación del material base. Aún al menos a 7000h de ensayo este fenómeno no se ha llegado a producir todavía. Al igual que en el P92 las grietas generadas en el proceso de relajación de tensiones no parece penetrar en el material base.

En el recubrimiento sobre el acero P23, la concentración de Al en superficie es similar a la del Al en el P92 y parece haber disminuido la porosidad en la entrecara. Además no se observa ningún tipo de precipitado por debajo del recubrimiento, aunque hay evidencia de difusión del aluminio en esta zona que va desde el 18% en peso en superficie hasta el 6% a una profundidad de 30  $\mu\text{m}$  desde la entrecara, para finalmente llegar a 0,7% a 84  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 117: Evolución de los recubrimientos de Al slurry sobre los aceros P22, 23 y 92, ensayados a 650°C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**



Substrato	Horas en Ensayo	Concentración en peso del Al en la superficie	Espesor de la Zona de Precipitados ( $\mu\text{m}$ )
P22	0	48.5	3.5
	4000	28.9	24.1
	7000	27.4	26.9
P23	0	48.1	-
	4000	18.2	-
	7000	14.8	-
P92	0	49.1	3.2
	4000	14.8	34.2
	7000	16.5	56.1

**Tabla 18: Evolución de la difusión en el tiempo del aluminio a través de los diferentes aceros recubiertos, ensayados a 650°C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Es evidente que el recubrimiento de Al slurry depositado sobre los aceros de bajo contenido en Cr favorece su resistencia a la oxidación en 100% vapor a 650°C al menos hasta 7000h de ensayo. La diferencia en composición de los diferentes sustratos no parece afectar de manera significativa a la resistencia frente a la oxidación en vapor producida por el recubrimiento al menos hasta 7000h a 650°C. Esto indica que ni el Cr ni ninguno de los elementos minoritarios juega un papel importante en los mecanismos de protección de este tipo de recubrimientos, y por tanto sigue siendo la capa de alúmina alfa formada la que hace ese papel<sup>[130]</sup>. Aún así es evidente que se producen diferentes cambios morfológicos y microestructurales en los tres aceros recubiertos, posiblemente debido a los elementos minoritarios que generan diferencias en las velocidades de interdifusión del Al hacia el interior y del Fe hacia el exterior. Por tanto es posible que la alta porosidad encontrada en la entrecara del recubrimiento sobre el acero P22 venga dada por una mayor velocidad en la difusión del Fe que en la del Al, lo cual puede estar influenciado por la ausencia de W y el alto contenido en Mo del mismo a diferencia de los otros dos aceros estudiados. Estos poros podrían generar una especie de barrera de difusión, lo que explicaría la alta concentración del Aluminio en superficie, con respecto a los otros aceros. En el P92 con menos Mo y un relativamente alto contenido en W, se observa un menor grado de porosidad, mientras que en el P23 el cual no lleva Mo y una cantidad equivalente de W, no presenta ningún tipo de porosidad.

Aunque ninguno de los tres aceros recubiertos presenta evidencias de oxidación del material base, es fácil esperar que a mayores tiempos de exposición el

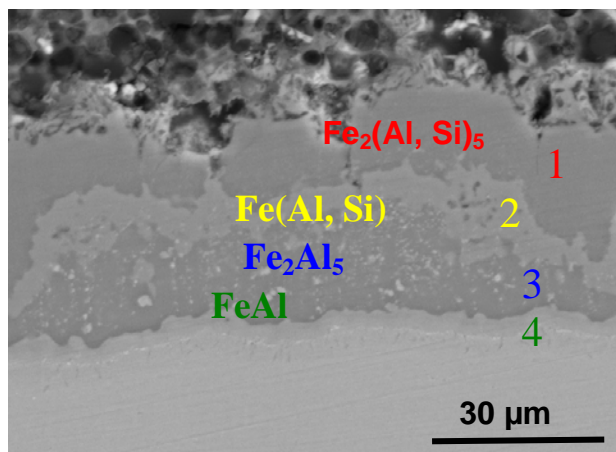
acero recubierto sobre P22 termine por fallar antes que los otros dos, debido a la presencia de estos poros que pueden dar lugar a inicios de grietas etc.

Los resultados también han confirmado que los precipitados de AlN, ocurren solo cuando el recubrimiento se aplica sobre materiales con un cierto contenido en N. Otros autores han observado el mismo tipo de precipitados en aleaciones reforzadas por dispersión de óxidos FeCrAl expuestas a 1300°C en aire, forman precipitados de AlN debido al N del aire que difunde hacia el interior<sup>[196]</sup>. Es también conocido que los precipitados que se forman en el acero P92 recubierto por Al slurry, no provienen del flujo de vapor, puesto que en ensayos llevados a cabo en Argón a 650°C presentan los mismo tipos de precipitados. La ausencia de este tipo de precipitados en el acero P23 recubierto con una concentración mínima de N, del orden de (0.012% en peso), confirma esta teoría. Aunque no hay evidencia de que la presencia de este tipo de precipitados produzca un detrimento en las propiedades del material, si es verdad que la formación de estos es a costa del Al, con lo que produce una disminución en la capacidad protectora del recubrimiento.

### 13.2.5 Efecto del Si y del Ni como aleantes del intermetálico en los recubrimientos “slurry de aluminio”.

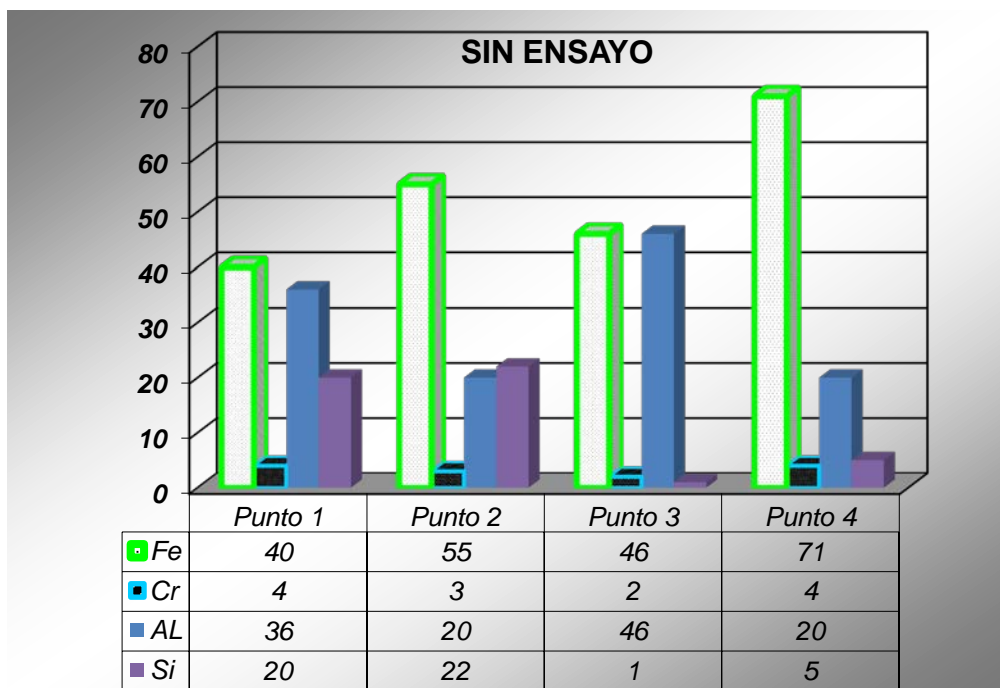
Puesto que para bajas concentraciones, por debajo del 5% no se aprecio diferencias en la microestructura, únicamente se apreciaba pequeñas disoluciones de Si en las distintas fases del intermetálico sin llegar a ser suficiente para su finalidad, se optó por añadirle un 20% en peso de Si.

Para concentraciones de Si del 20% en peso, cuya estructura inicial se puede ver en la figura 118, se formaron nuevas fases ricas en Si. Después de 72 horas en ensayo a 650°C en presencia de 100% vapor de agua, se produce un aumento de la porosidad de Kirkendall (figura 119) en la interfase recubrimiento-sustrato y tras 4500 horas de ensayo esta porosidad produce una separación cada vez mayor entre el recubrimiento y el sustrato llevándolo a el desprendimiento de este como se puede ver en la figura 120. Por tanto la presencia de Si en el recubrimiento retarda la interdifusión del aluminio hacia el interior del material base pero a expensas de producirse desprendimientos de la capa por efecto de la excesiva porosidad de Kirkendall producida.

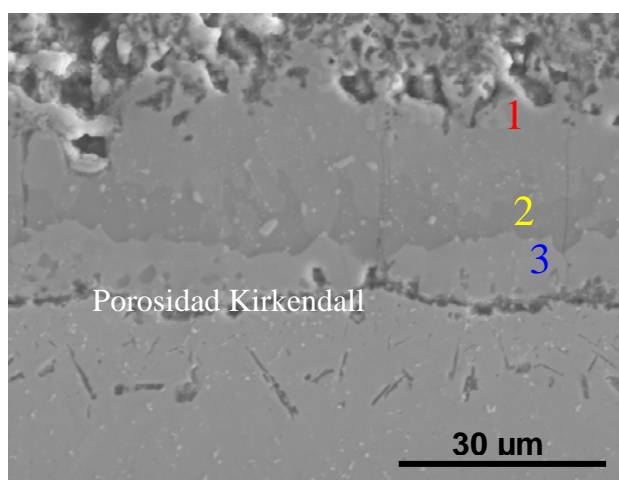


**Fig. 118: Sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio con un 20% en peso de polvo de Si después de tratar térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte.**

A continuación se muestran las cuantificaciones de los distintos puntos marcados en la micrografía de la figura 118 del recubrimiento con “slurry” de aluminio con un 20% en peso de Si tras el tratamiento térmico de difusión.

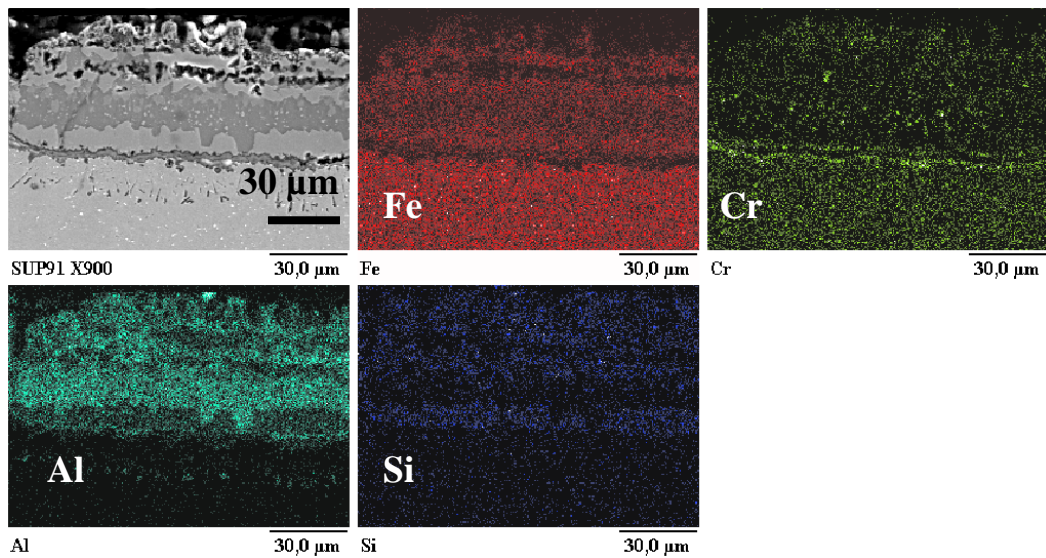


**Tabla 19: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Fe}_2(\text{Al},\text{Si})_5$  2.  $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$  3.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  4.  $\text{FeAl}$ .**

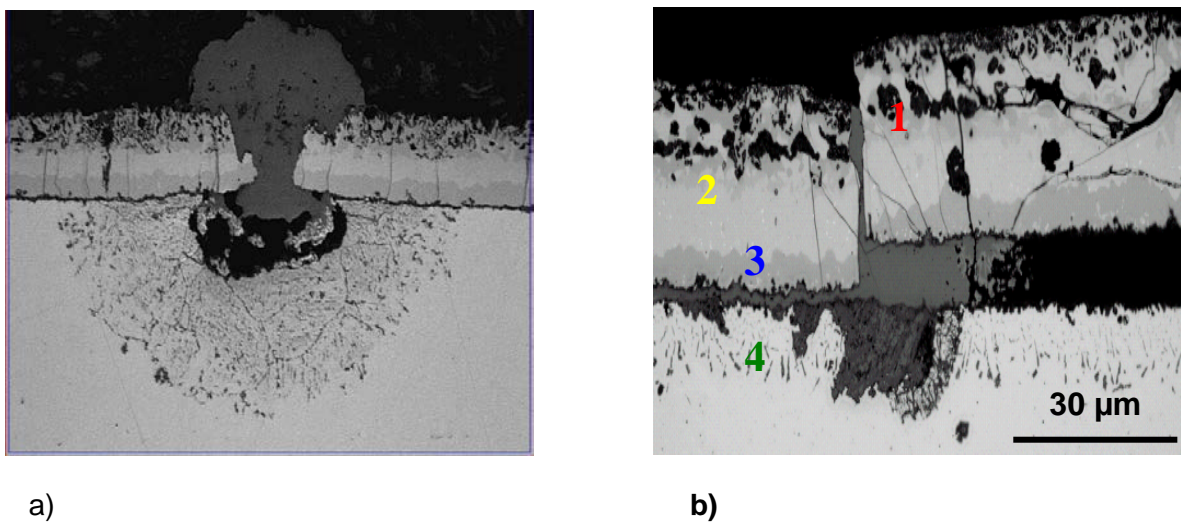


**Fig. 119: Sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio con un 20% en peso de polvo de Si después de tratarlo térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte y tras 72 horas de ensayo.**

En el mapa de los elementos de la sección transversal del recubrimiento del 20% de Si de la figura 121 se observa más claramente esta oxidación.

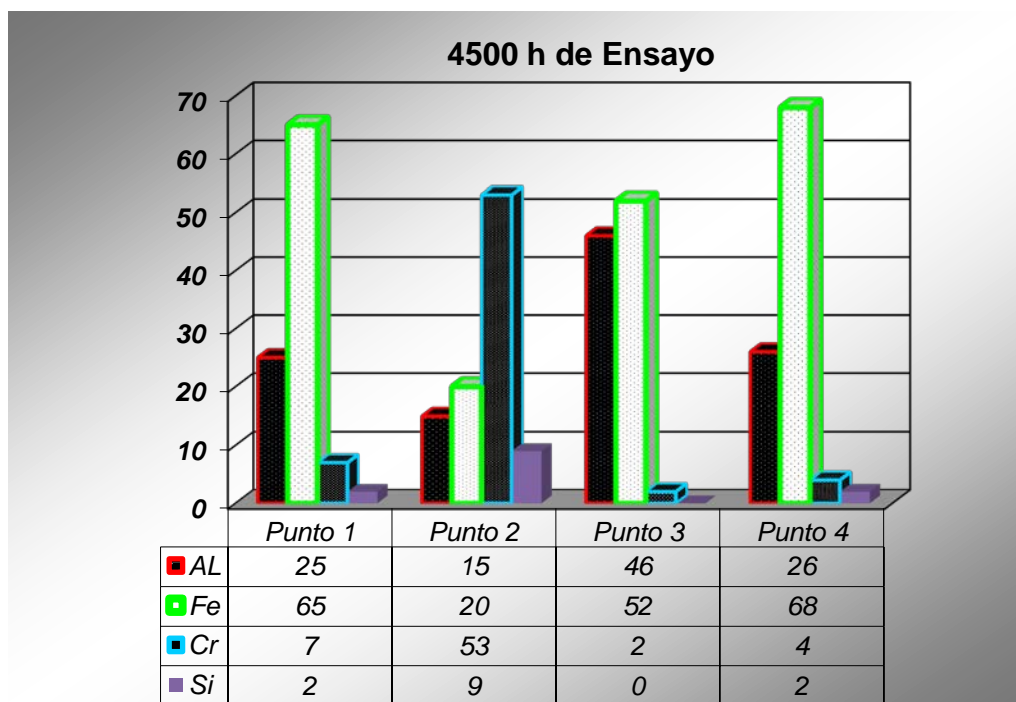


**Fig. 120:** Mapa de la sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio con un 20% en peso de polvo de Si, después de tratarlo térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte y tras 72 horas de ensayo.



**Fig. 121:** a) Sección transversal de un acero P92 recubierto con “slurry” de aluminio con un 20% en peso de polvo de Si después de tratarlo térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte y tras 4500 horas de ensayo. b) Formación de óxido en otra zona de la misma muestra.

En la tabla se muestran los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en la micrografía de la figura 121.



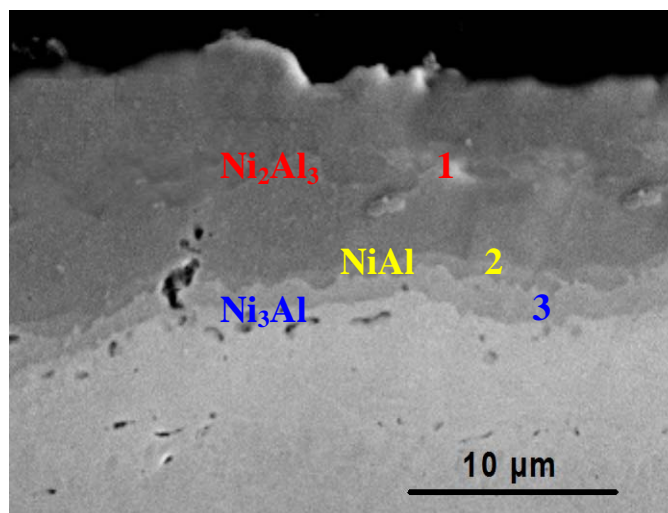
**Tabla 20: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Fe}_2(\text{Al},\text{Si})_5$  2.  $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$  3.  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  4.  $\text{FeAl}$ .**

Como se muestra en la figura 121, el punto 1 representa la fase  $\text{Fe}_2(\text{Al},\text{Si})_5$ , el punto 2 corresponde con la fase  $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si})$ , el punto 3 a la fase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y el punto 4 a la de  $\text{FeAl}$ .

Una situación similar ocurre cuando se empleó el Ni para intentar retardar la interdifusión del aluminio. Esta vez la aportación del Ni fue mediante una capa electrodepositada por la empresa ITP, seguida de la aplicación del “slurry” de aluminio con su subsiguiente tratamiento térmico de difusión. Los resultados se pueden observar en la figura 122 donde el recubrimiento está formado por diferentes fases de Ni y Al.

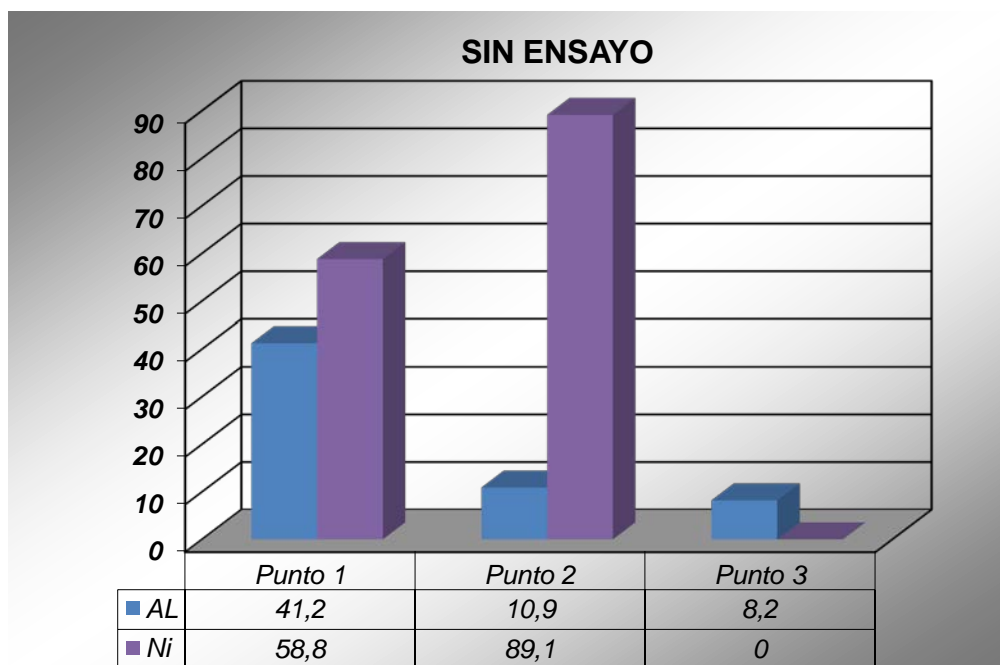
Después de haber sido ensayadas a  $650^\circ\text{C}$  en presencia de 100% de vapor de agua durante 1000 horas, se produce una separación del recubrimiento frente al sustrato (figura 123) además de la aparición de corrosión intergranular del material base.



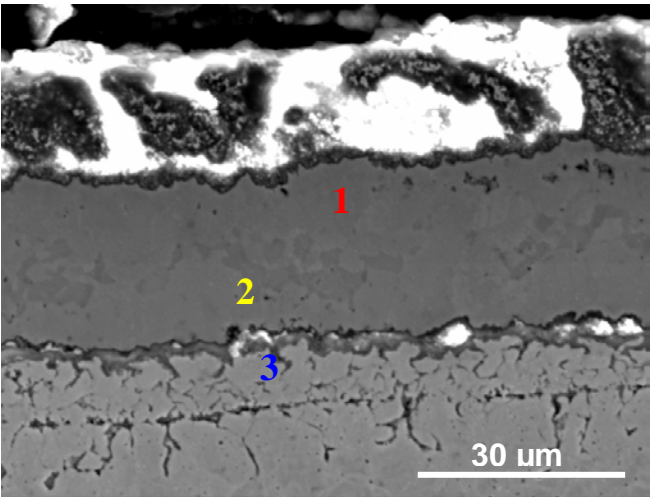


**Fig. 122:** Sección transversal de un acero P92 recubierto con Ni electrodepositado cubierto a su vez con “slurry” de aluminio después de tratarlo térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte.

En la tabla 21 se muestran los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en la micrografía de la figura 123

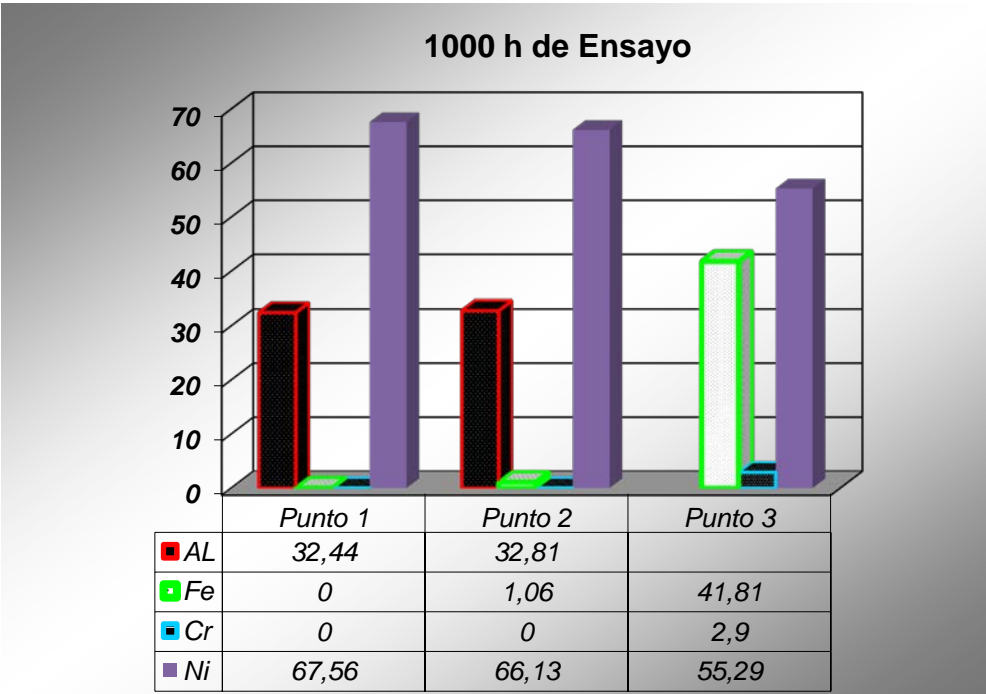


**Tabla 21:** Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1.  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  2.  $\text{NiAl}$  3.  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .



**Fig. 123: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Ni electrodepositado cubierto a su vez con “slurry” de aluminio después de tratarlo térmicamente a 700°C durante 10 horas en atmósfera inerte y ensayado durante 1000 horas .**

En la tabla 22 se muestran los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en la micrografía de la figura 123



**Tabla 22: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados. 1 y 2. Corresponde a una fase NiAl 3. Corresponde a la oxidación del material base.**



### 13.3 RECUBRIMIENTOS APLICADOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA POR HVOF SOBRE ACERO FERRÍTICO P92.

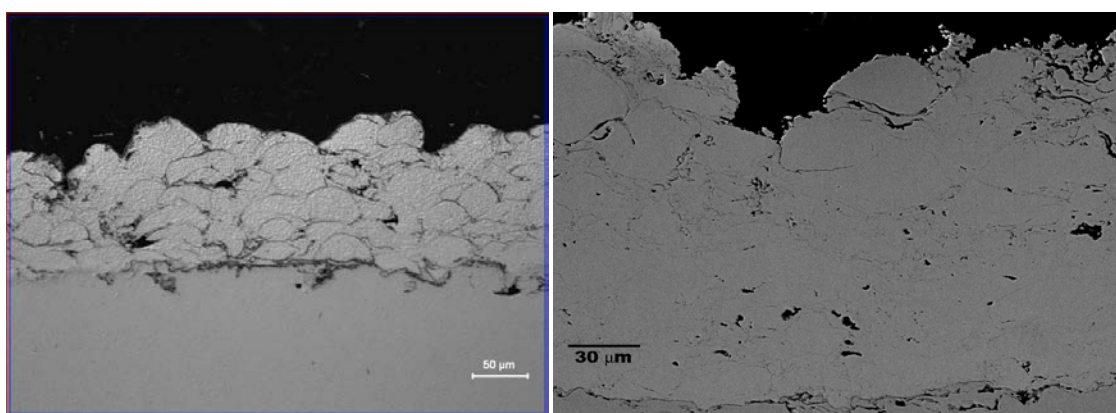
#### 13.3.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA.

Debido a que no se disponían de los parámetros de proyección iniciales para los diferentes recubrimientos de partida elegidos, partiendo de parámetros de polvos comerciales ya conocidos, se fueron modificando a través de experimentos buscando los parámetros más óptimos para la deposición de los mismos. A modo de ejemplo, a continuación (ver tabla 23), se expone una pincelada de la evolución de alguno de ellos.

	Oxígeno (l/min)	Hidrógeno (l/min)	Nitrógeno (l/min)	Caudal Total de Gases (l/min)	Relación O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (mm)
<b>Metco43FN-S inicial</b>	147	717	344	1208	0.20
<b>Metco43FN-S final</b>	214	635	344	1193	0.34
<b>420M/A inicial</b>	180	650	400	1230	0.27
<b>420M/A final</b>	147	717	450	1314	0.21
<b>420M/A Oxidado final</b>	214	635	344	1193	0.34
<b>THER. 18943 inicial</b>	180	600	344	1229	0.39
<b>THER. 18943 final</b>	214	717	450	1381	0.29
<b>Fe16%Al inicial</b>	147	635	344	1126	0.23
<b>Fe16%Al final</b>	147	717	438	1302	0.21

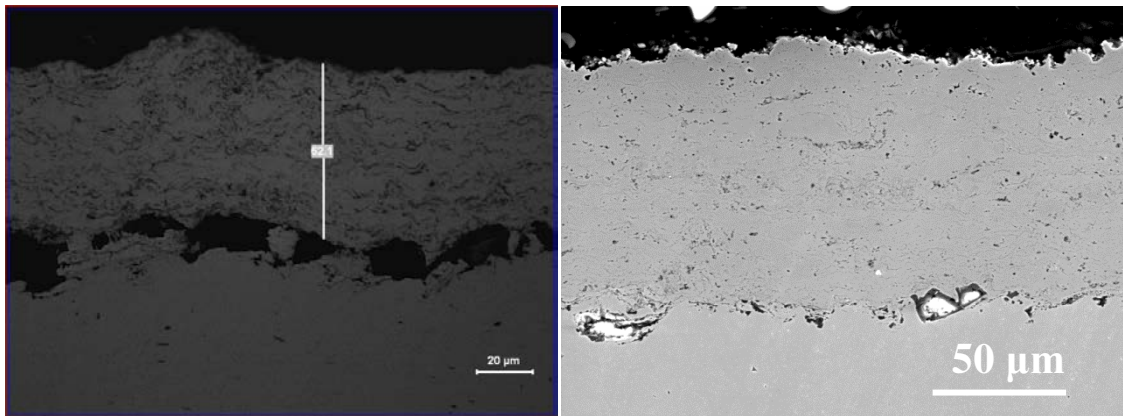
**Tabla 23: Optimización de los Parámetros de Proyección Térmica.**

- **Metco43FN-S(Ni20%Cr):** Como podemos observar en la figura 124a, los primeros parámetros utilizados para depositar éste material dieron lugar a un recubrimiento donde se observaban muchas partículas sin fundir, que debido a su geometría esférica pueden inducir a la penetración de agentes corrosivos a través de ellas. Para mejorar este aspecto se buscaron parámetros que aumentaran la temperatura de llama, y en este caso en concreto esto se llevó a cabo subiendo la relación estequiométrica del Oxígeno con el Hidrógeno, hasta encontrar el recubrimiento final. Ver figura 124b.



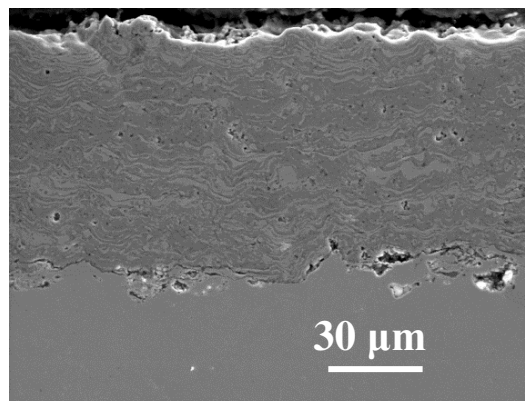
**Fig. 124: Sección transversal de un a) Recubrimiento inicial de Ni20%Cr sobre Acero al Carbono b) Recubrimiento final de Ni20%Cr, sobre P92 depositados por la técnica de HVOF.**

- **420MA (Fe50%Cr):** Como podemos observar en la figura 125a, los primeros parámetros utilizados para depositar éste material dieron lugar a un recubrimiento (ver figura 125a), donde se observaba cierta oxidación sobre todo concentrada alrededor de las partículas, además de una clara mala adherencia. Para mejorar estos aspectos, se buscaron, por un lado parámetros que disminuyeran la temperatura de llama reduciendo la relación estequiométrica del Oxígeno con el Hidrógeno, y por otro lado, aumentando el caudal total de los gases, buscando disminuir el tiempo en el que la partícula pasa en la llama. En este caso también se modificaron otros parámetros como la distancia a la pieza, el precalentamiento de la misma así como un aumento de la rugosidad inicial, buscando una mejora en la adherencia. Finalmente obtuvimos el recubrimiento final. Ver figura 125b.



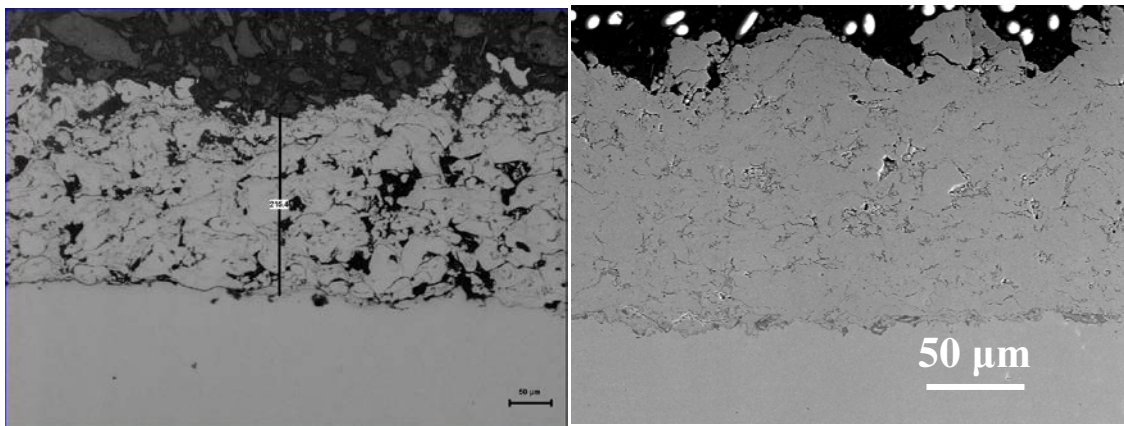
**Fig. 125: Sección transversal de un a) Recubrimiento inicial de Fe50%Cr sobre P92 b) Recubrimiento final de Fe50%Cr, sobre P92 depositados por la técnica de HVOF.**

- **420MA (Fe50%Cr Oxidado):** Este recubrimiento es fruto de la optimización de los parámetros del Fe50%Cr, el cual nos sugirió para realizar una proyección reactiva, es decir, forzar a la interacción del Oxígeno con el material proyectado buscando la formación del óxido de éste. Para ello usamos unos parámetros más oxidantes que los usados para el polvo Fe50%Cr iniciales. Finalmente obtuvimos el recubrimiento final de la figura 126.



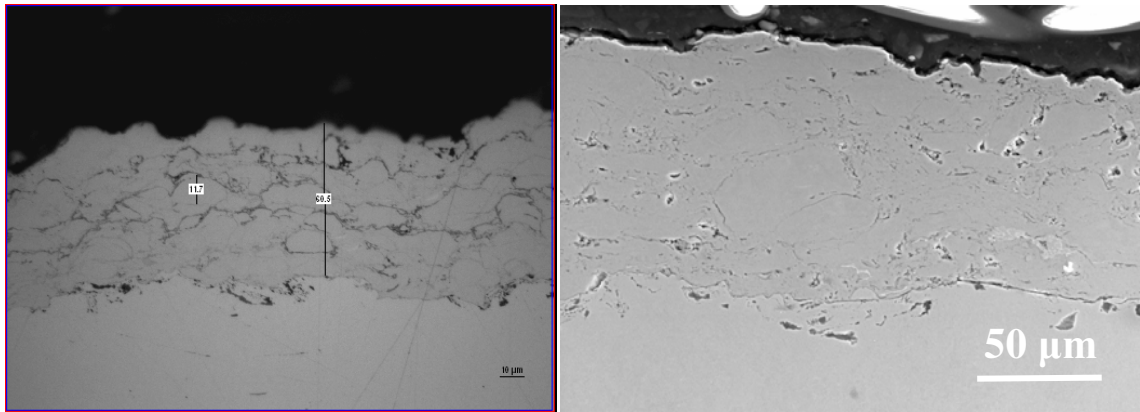
**Fig. 126: Sección transversal de un recubrimiento final de Fe50%Cr oxidado sobre P92 depositado por la técnica de HVOF.**

- **Thermotec 18943 (FeCrAl):** Como podemos observar en la figura 127a, los primeros parámetros utilizados para depositar éste material dieron lugar a un recubrimiento donde se observaban mucha porosidad y numerosas partículas posiblemente resolidificadas, es decir partículas que se han enfriado antes de llegar al material base y se han vuelto a solidificar. Esto evidencia una falta de velocidad de las partículas unidas a una posible demasiada distancia de proyección. Para solventar este aspecto se aumento el caudal total de los gases así como una pequeña disminución de la distancia de proyección de 300 a 250 mm. El resultado final se observa en la figura 127b.



**Fig. 127: Sección transversal de un a) Recubrimiento inicial de FeCrAl sobre acero al Carbono b) Recubrimiento final de Fe50%Cr, sobre P92 depositados por la técnica de HVOF.**

- **OSPNEY Fe16%Al** Como podemos observar en la figura 128a, los primeros parámetros utilizados para depositar éste material dieron lugar a un recubrimiento donde se observa cierta porosidad entre pasadas. Para evitar esto, se busco un aumento de la velocidad de las partículas buscando una mayor deformación de la partícula buscando un recubrimiento más lamelar. Para ello se aumento el caudal de gases y se disminuyo ligeramente la distancia de proyección de 300 a 250mm.

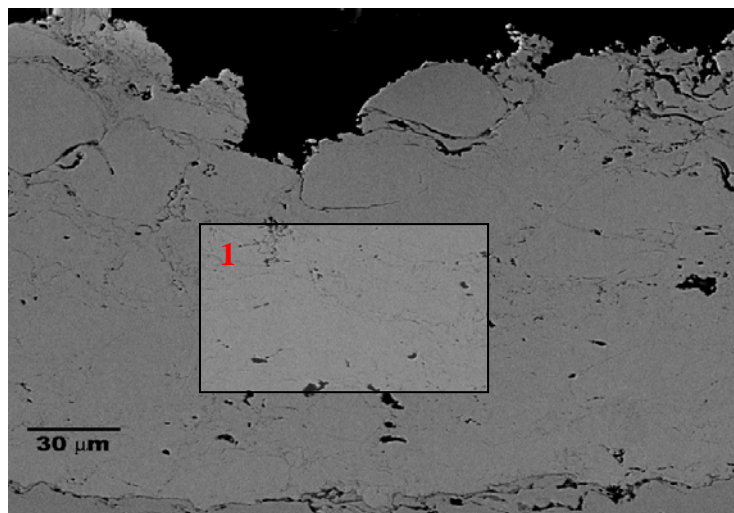


**Fig. 128: Sección transversal de un a) Recubrimiento inicial de Fe16%Al sobre acero al Carbono b) Recubrimiento final de Fe50%Cr, sobre P92 depositados por la técnica de HVOF.**

### **13.3.2 ESTRUCTURA DEL RECUBRIMIENTO POR HVOF DE Ni20Cr SOBRE P92.**

En la figura 129 se muestra la microestructura del recubrimiento de Ni20%Cr sobre P92 recubierto por todas las caras, el cual, como podemos observar muestra una microestructura bastante homogénea formada por una fase correspondiente a una solución sólida de Cr en Ni de acuerdo al DRX de la figura 134.

El espesor del orden de 120 µm, muestra un cierto nivel de porosidad, concentrada principalmente en los límites de grano de las partículas de NiCr. El recubrimiento presenta una aceptable uniformidad, y una gran adherencia al acero P92.



**Fig. 129: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Ni20%Cr recubierto por HVOF.**

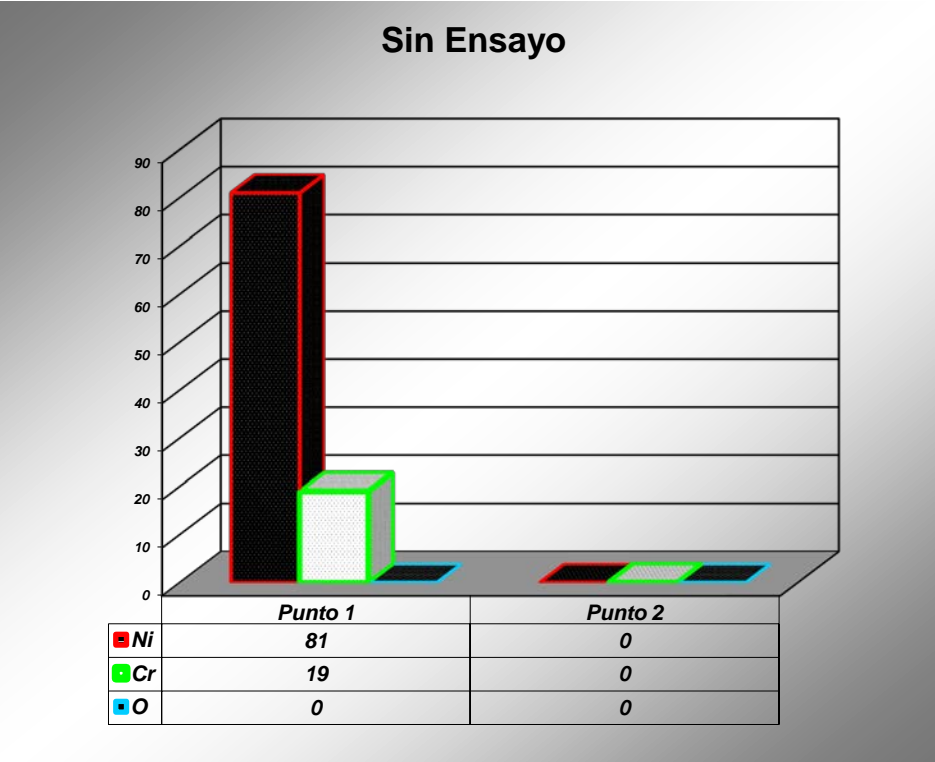
#### **13.3.2.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR Ni20%Cr A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con Ni20%Cr sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 130 a 135.

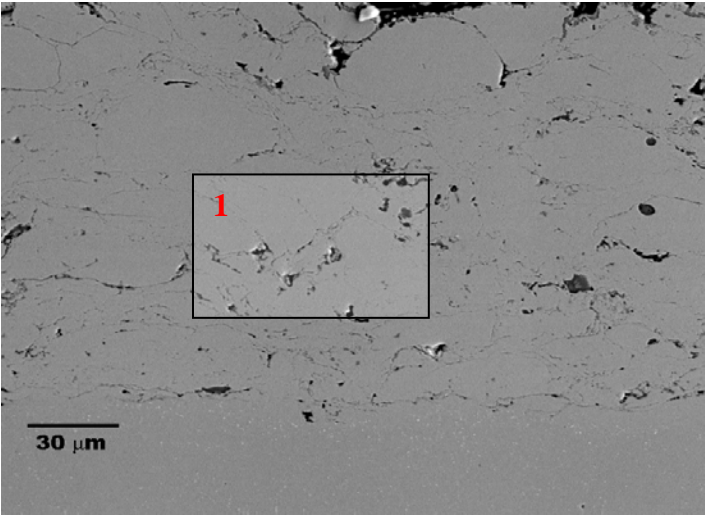
A continuación en la tablas 24 a 27, se muestran también, los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con Ni20%Cr sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento Ni20%Cr, y el **punto 2** la capa de Cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) formada.

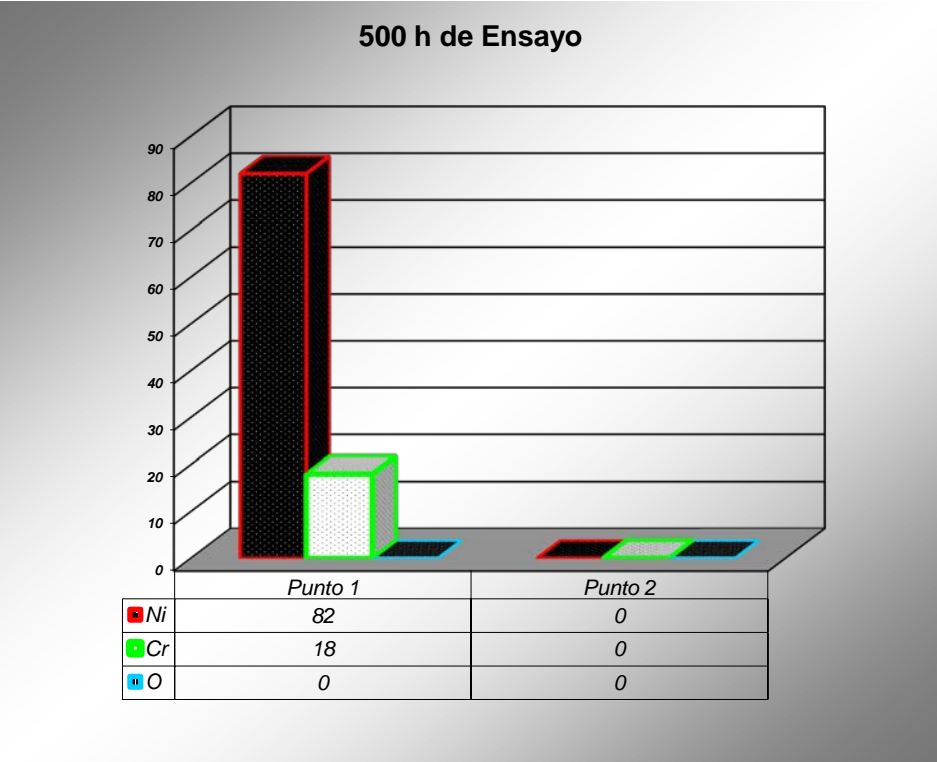




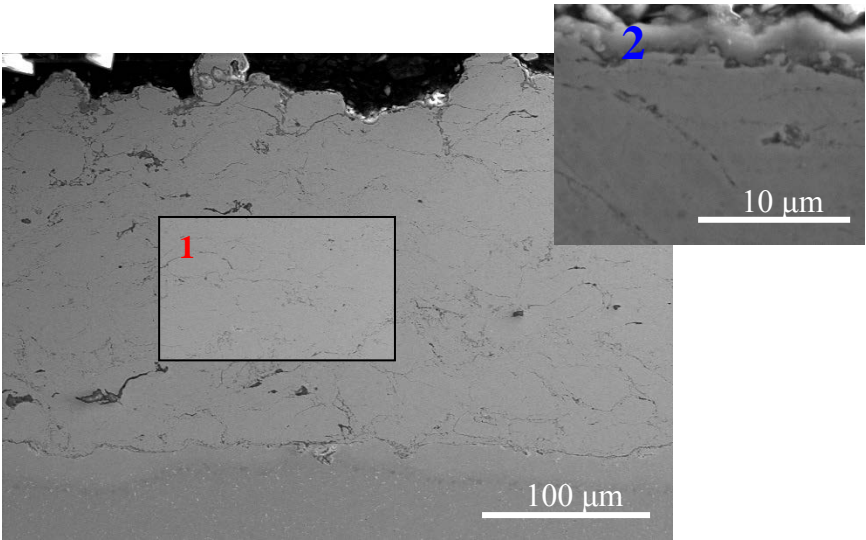
**Tabla 24: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Ni<sub>20</sub>Cr, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Fig. 130: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Ni20%Cr mediante HVOF tras 500h de ensayo.**

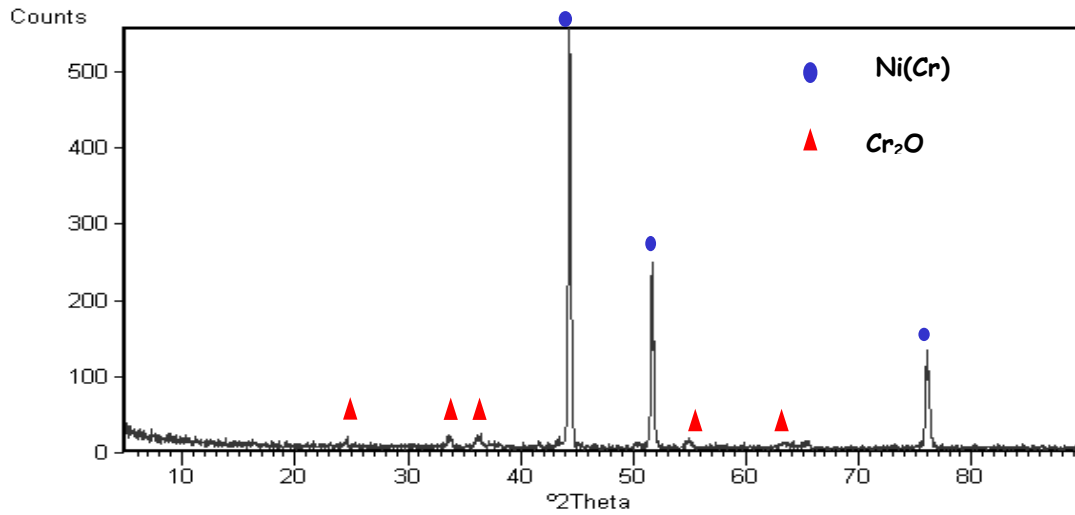


**Tabla 25: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Ni20Cr, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

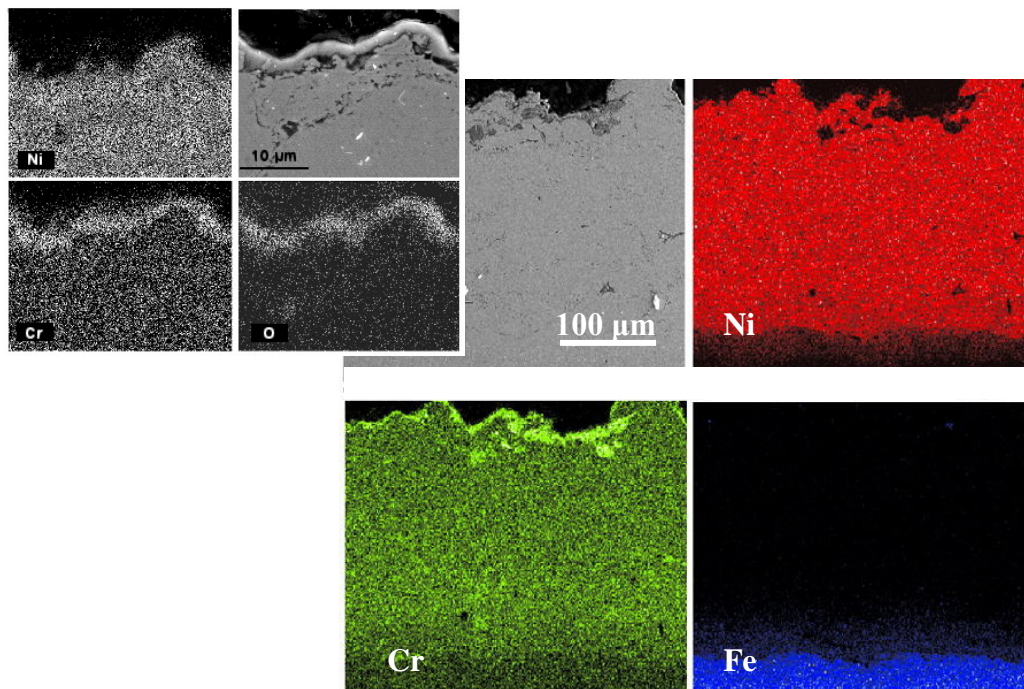


**Fig. 131: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Ni20%Cr mediante HVOF tras 10000h de ensayo.**

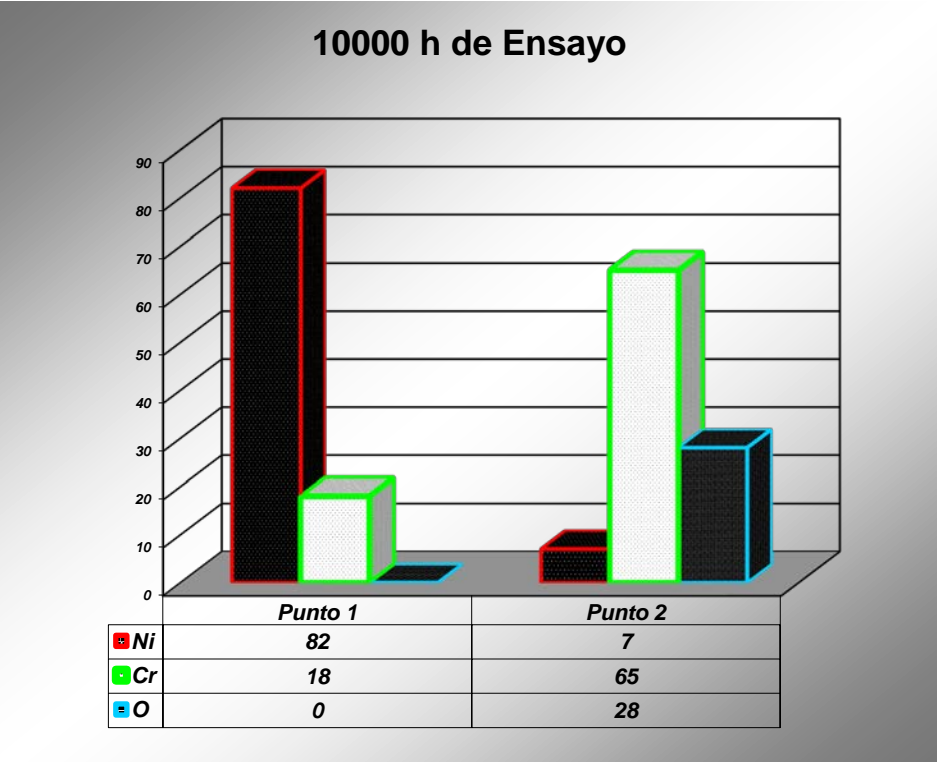




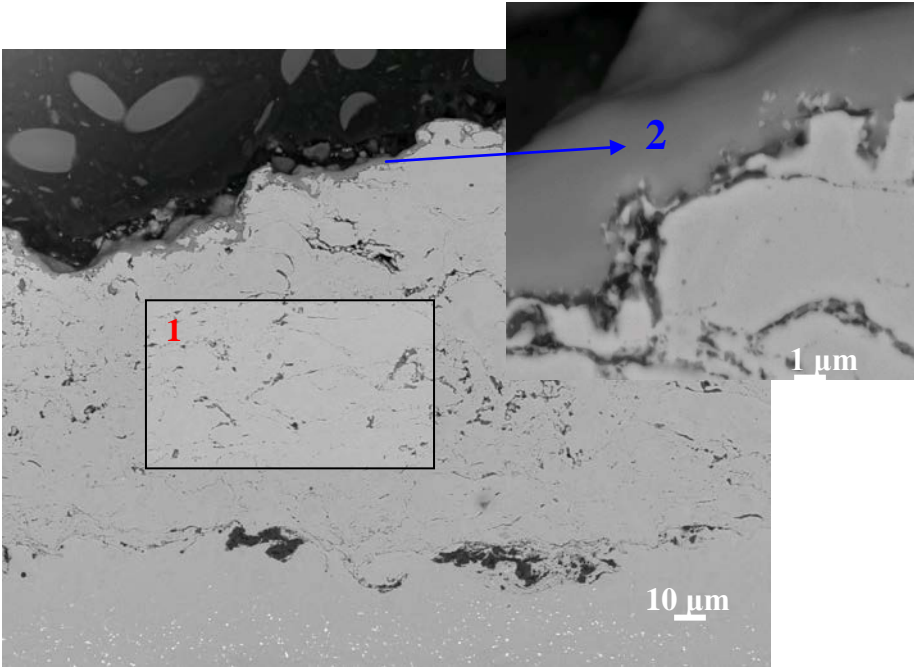
**Fig. 132: DRX de un acero P92 recubierto con Ni20%Cr recubierto mediante HVOF tras 10000h de ensayo.**



**Fig. 133: Mapa de un acero P92 recubierto con Ni20%Cr mediante HVOF tras 10000h de ensayo.**



**Tabla 26: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Ni20Cr, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Fig. 134: Sección transversal y detalle del óxido de un acero P92 recubierto con Ni20%Cr mediante HVOF tras 20000h de ensayo.**

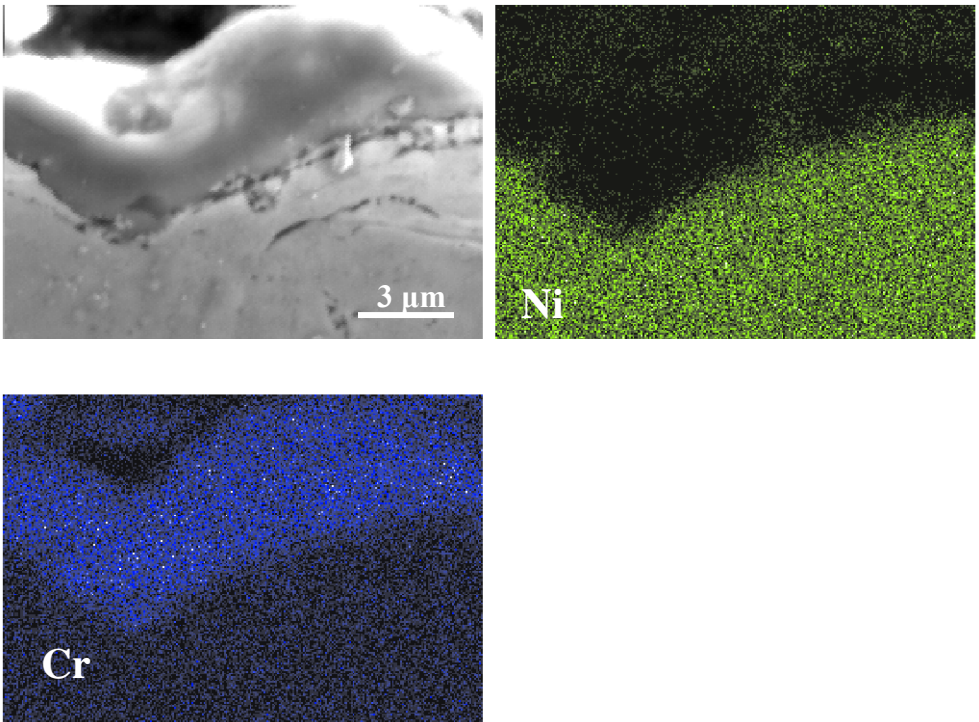


Fig. 135: Mapa de la sección Transversal del detalle del óxido del recubrimiento de Ni20%Cr mediante HVOF tras 20000h de ensayo.

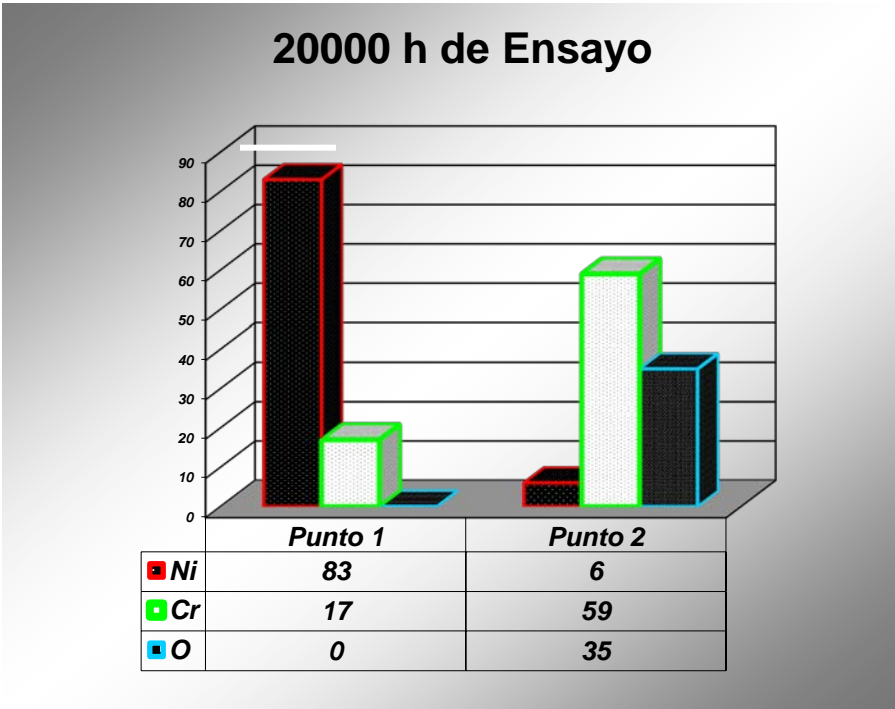
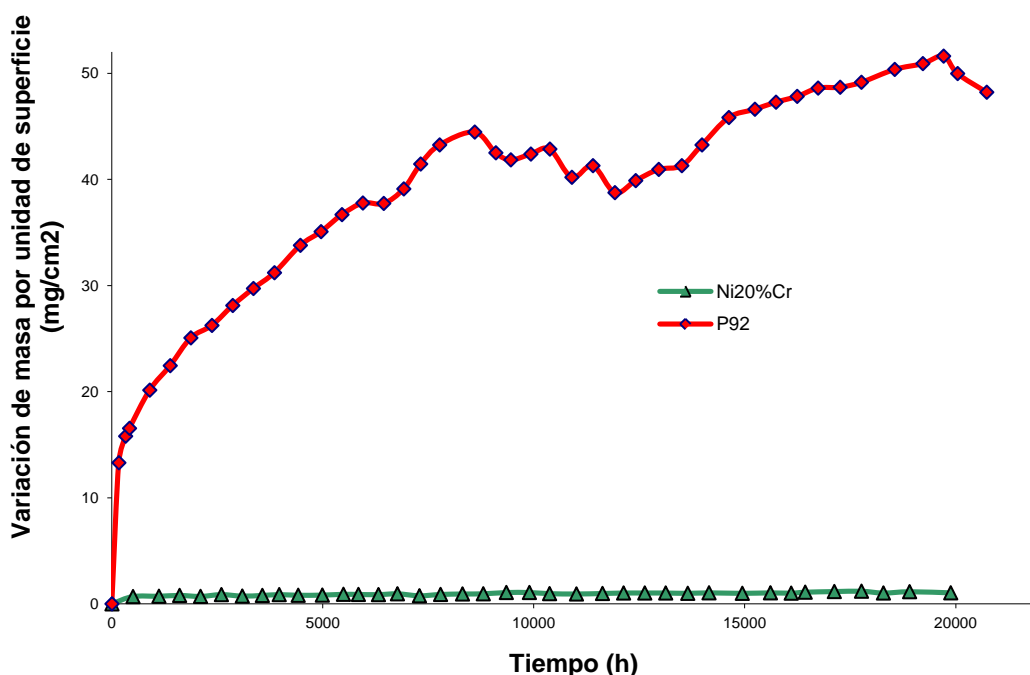


Tabla 27: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Ni20Cr, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 136, corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo recubierto con Ni20%Cr aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 136: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el Ni20%Cr oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de Ni20Cr ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, a 500 horas de ensayo, el recubrimiento no parece sufrir ningún tipo de degradación ni aparece ningún tipo de oxidación aparente ni de Cr, ni de Ni<sup>[236]</sup>.

A las 10.000 horas de ensayo se observa una capa protectora de unos 3  $\mu\text{m}$  de espesor formada por óxido de Cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) puro como bien nos indica el DRX de la figura 132 y se corrobora con el EDX de la figura 135.

Además no se observa una pérdida significativa de Cromo por vaporización de especies volátiles de oxi-hidróxidos de cromo<sup>[133,134]</sup> como refleja la revisión bibliográfica, puesto que el recubrimiento tras 20.000 horas de ensayo mantiene la morfología del óxido igual que a la de 10.000 horas. Observándose únicamente en el Mapa de la figura 133 una pequeña interdifusión con el sustrato.

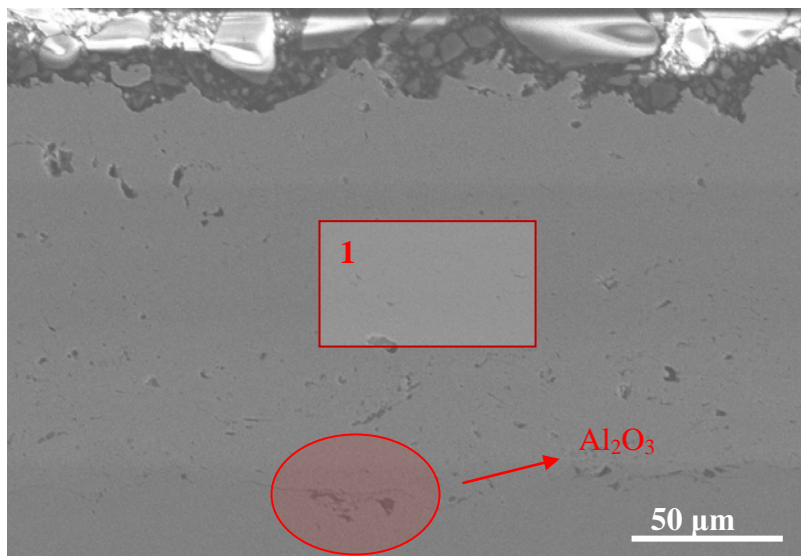
En la Figura 136 de la variación de peso por unidad de superficie en función del tiempo, se observa el buen comportamiento de este con una escasa ganancia en peso comparado con el P92 sin recubrir.

### **13.3.3 RECUBRIMIENTO NiCrBSi.**

En la figura 137 se muestra la microestructura del recubrimiento de NiCrBSi sobre P92 recubierto solo en sus dos caras, el cual, como podemos observar, muestra una microestructura homogénea formada por una fase correspondiente a una solución sólida de Cr en Ni aleada con elementos de refuerzo como el Fe, B y Si. Con un espesor del orden de 130  $\mu\text{m}$ ,

El recubrimiento, muestra un bajo nivel de porosidad, concentrada principalmente en los límites de grano, una buena uniformidad, y una gran adherencia con el acero P92.

En la intercara con el material base se pueden observar restos de partículas de alúmina con sus característica forma angular, procedentes de la limpieza superficial previa mediante chorreado.



**Fig. 137: Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi recubierto por HVOF.**

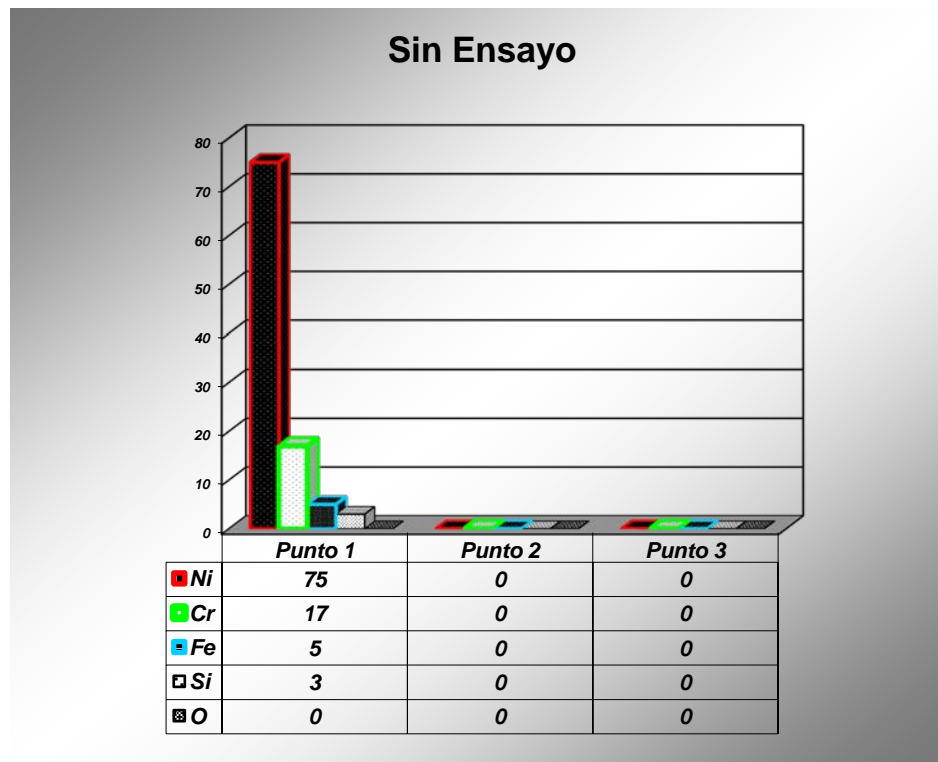
#### **13.3.3.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR NiCrBSi A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con NiCrBSi en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 138 a 144:

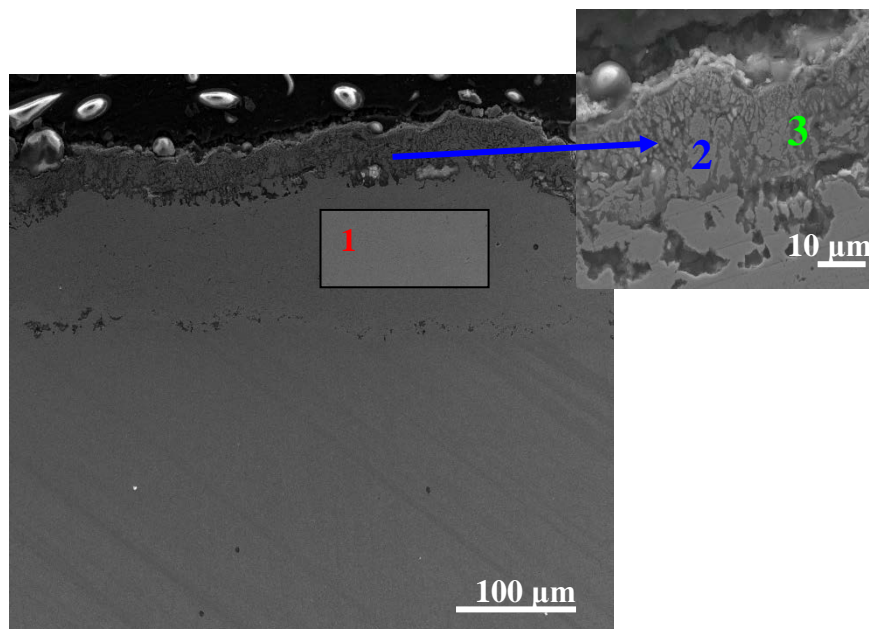
A continuación en la tablas 28 a 32, se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con NiCrBSi sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento NiCrBSi, el **punto 2** la zona gris clara, el **punto 3** la zona gris oscura de la capa de óxido mixto formada.





**Tabla 28: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. NiCrBSi Matriz, 2. Óxido de la matriz y 3. Óxido Mixto.**



**Fig. 138: Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi mediante HVOF tras 500h de ensayo.**

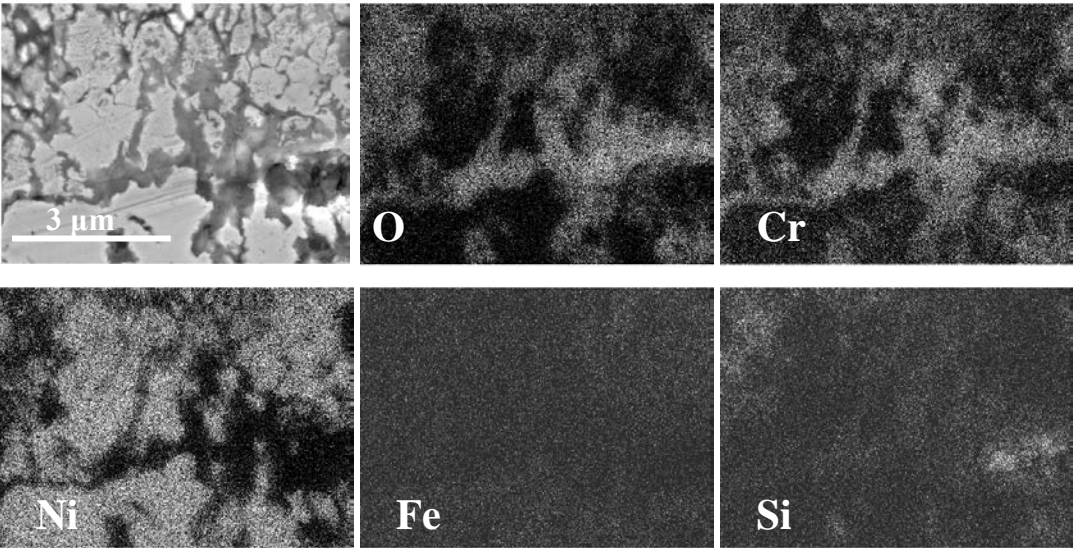


Fig. 139: Mapa de un acero P92 recubierto con NiCrBSi mediante HVOF tras 500h de ensayo.

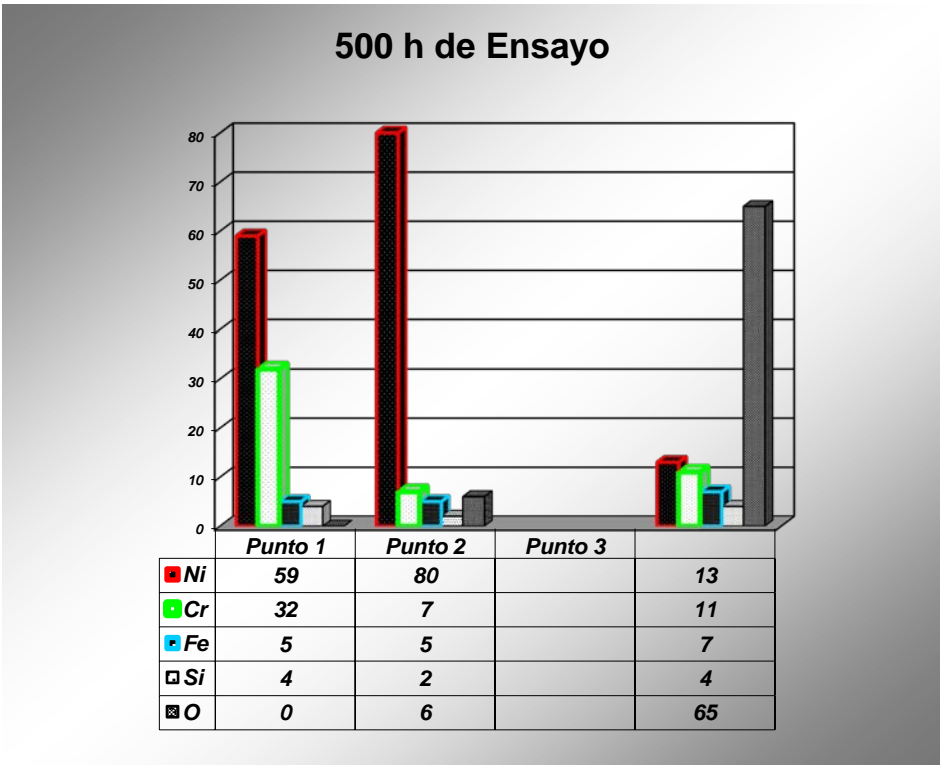


Tabla 29: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. NiCrBSi Matriz, 2. Óxido de la matriz y 3. Óxido Mixto.



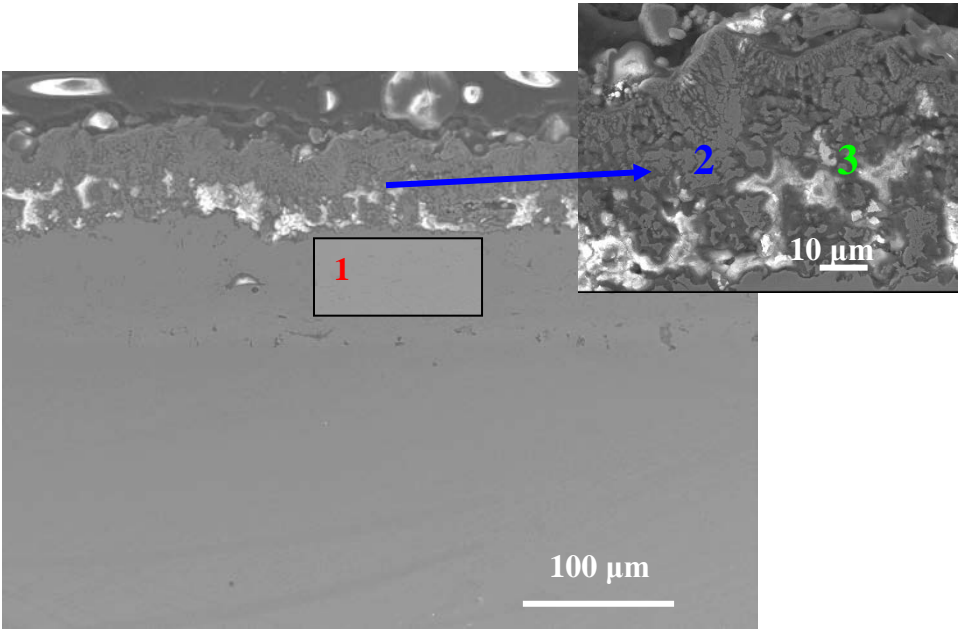


Fig. 140: Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi recubierto por HVOF tras 2000 h de ensayo.

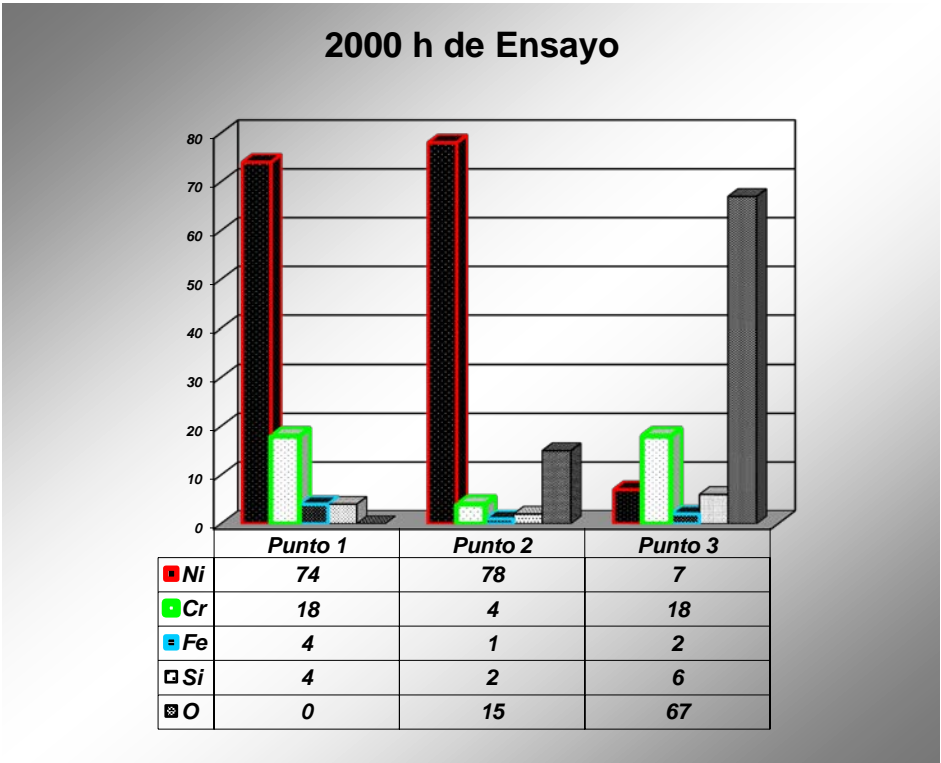
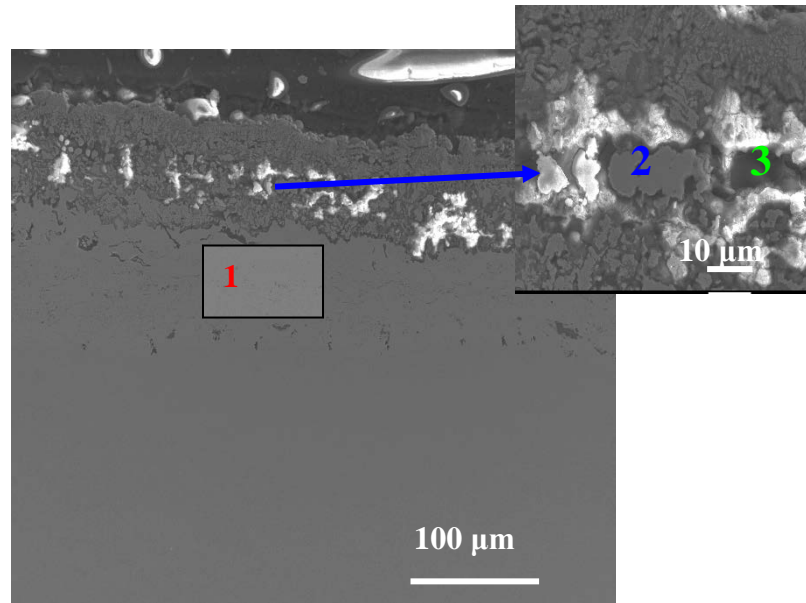
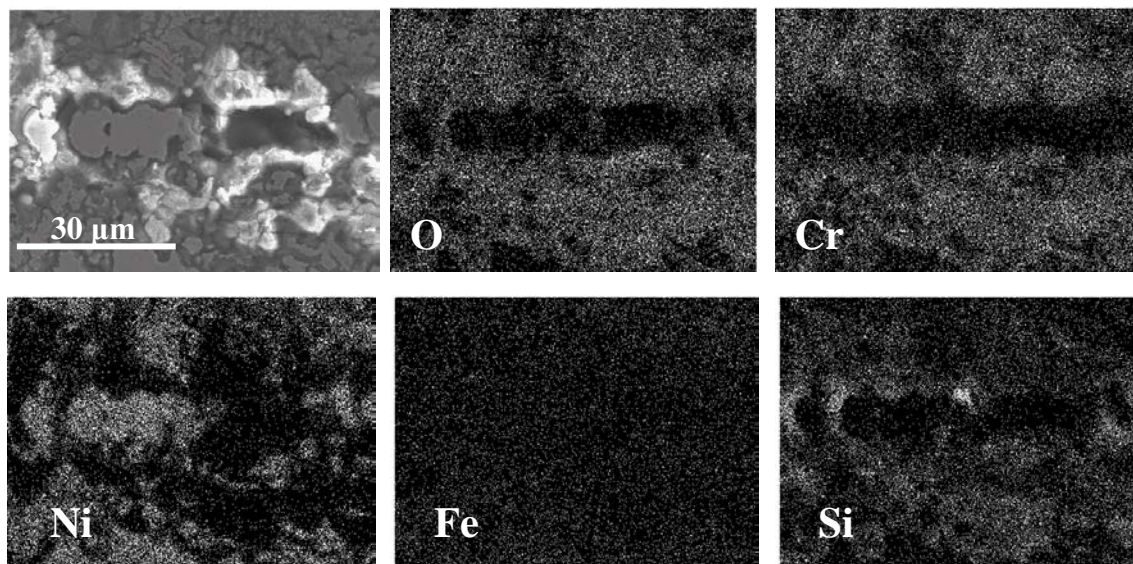


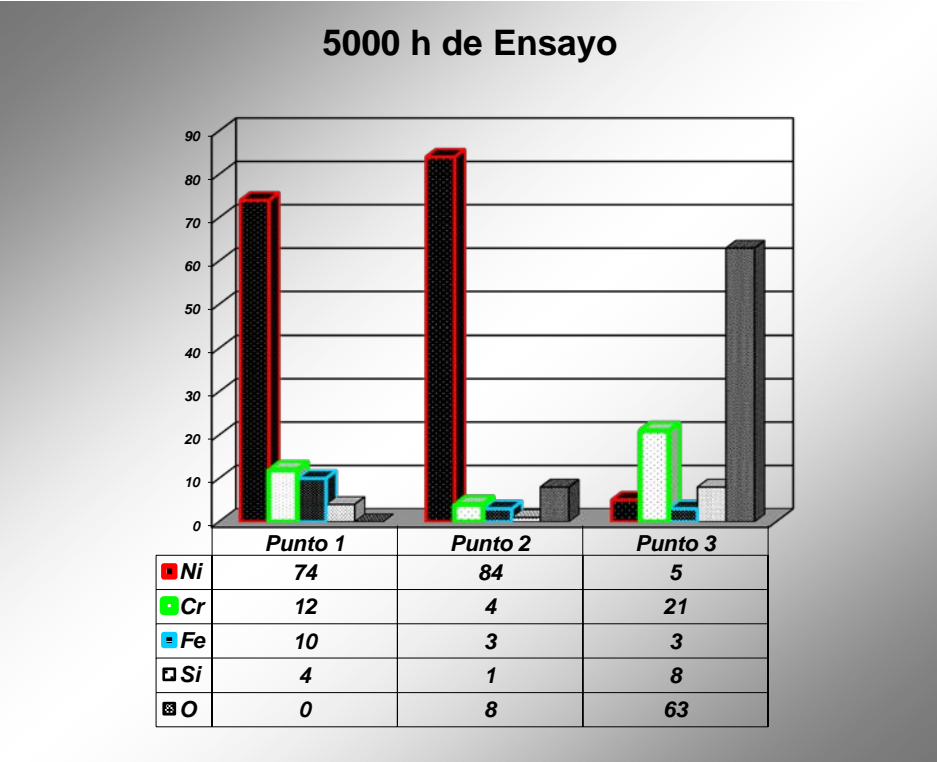
Tabla 30: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. NiCrBSi Matriz, 2. Óxido de la matriz y 3. Óxido Mixto.



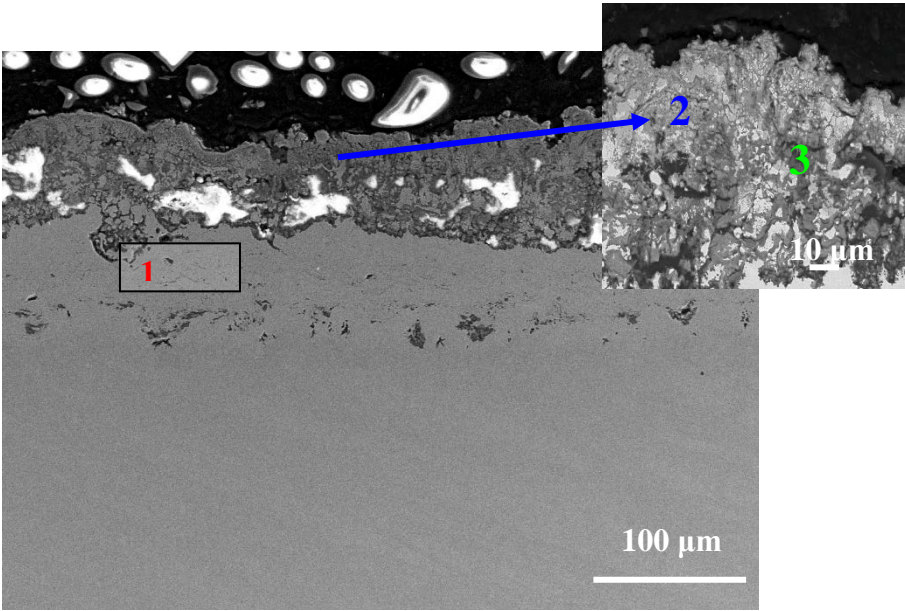
**Fig. 141:** Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi recubierto por HVOF tras 5000 h de ensayo.



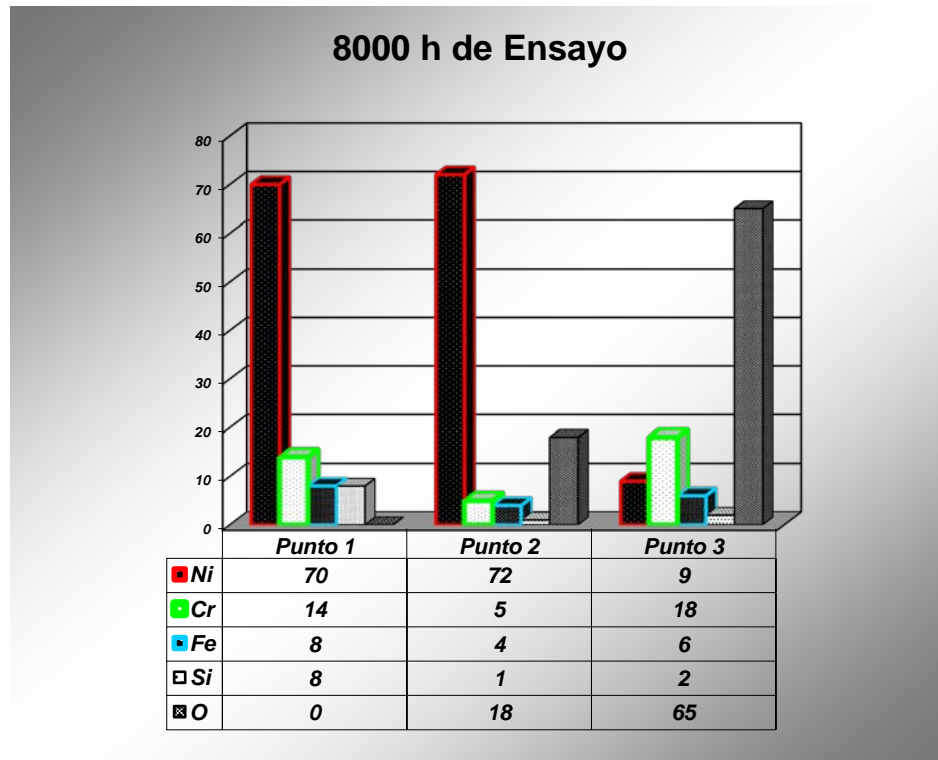
**Fig. 142:** Mapa de un acero P92 recubierto con NiCrBSi mediante HVOF tras 5000h de ensayo.



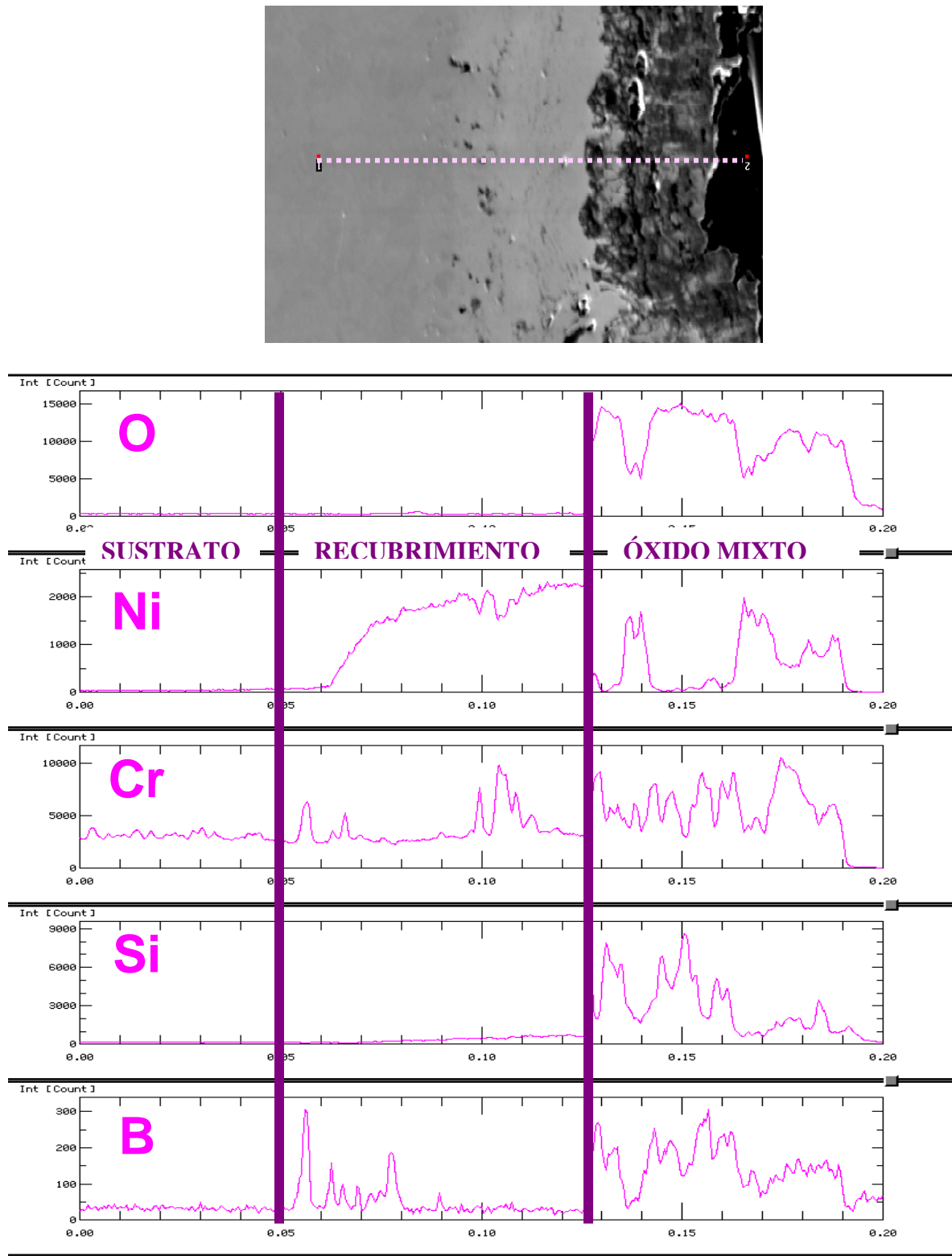
**Tabla 31: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. NiCrBSi Matriz, 2. Óxido de la matriz y 3. Óxido Mixto.**



**Fig. 143: Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi recubierto por HVOF tras 8000 h de ensayo.**



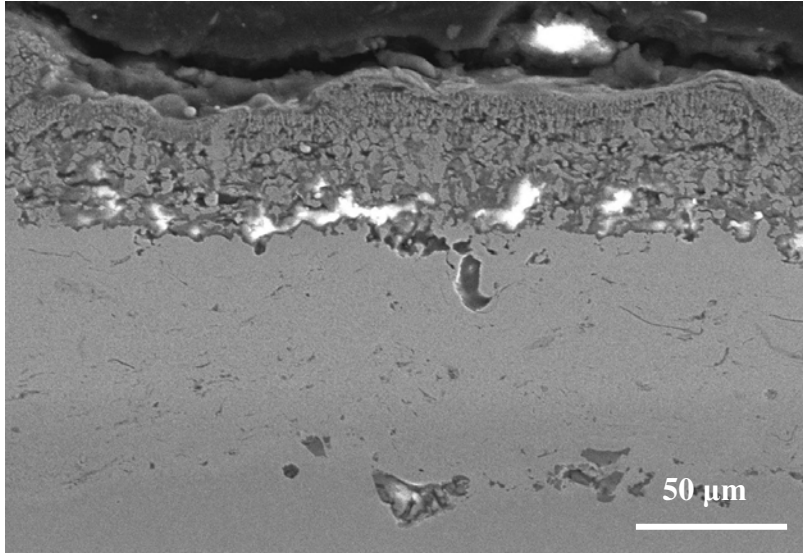
**Tabla 32: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. NiCrBSi Matriz, 2. Óxido de la matriz y 3. Óxido Mixto.**



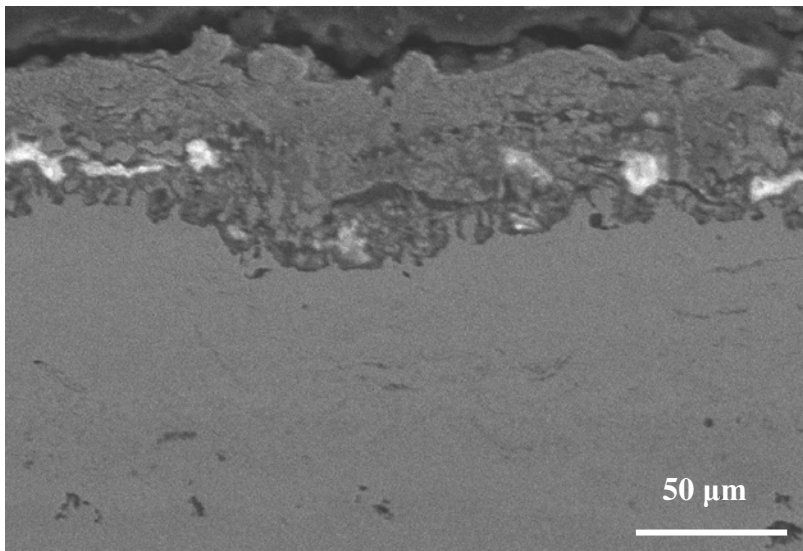
**Fig. 144: Microsonda de la sección transversal y del detalle del óxido de un acero P92 recubierto con NiCrBSi recubierto por HVOF tras 8000 h de ensayo.**



Debido a que a pesar del alto contenido en Cr, no se formó un óxido de Cromo protector, se decidió añadirle un 10% en peso más de cromo al recubrimiento, pero como podemos observar en las figuras 145 y 146 en la sección transversal tras 2000 y 8000 horas de ensayo respectivamente, prácticamente no hay variación en el óxido formado.



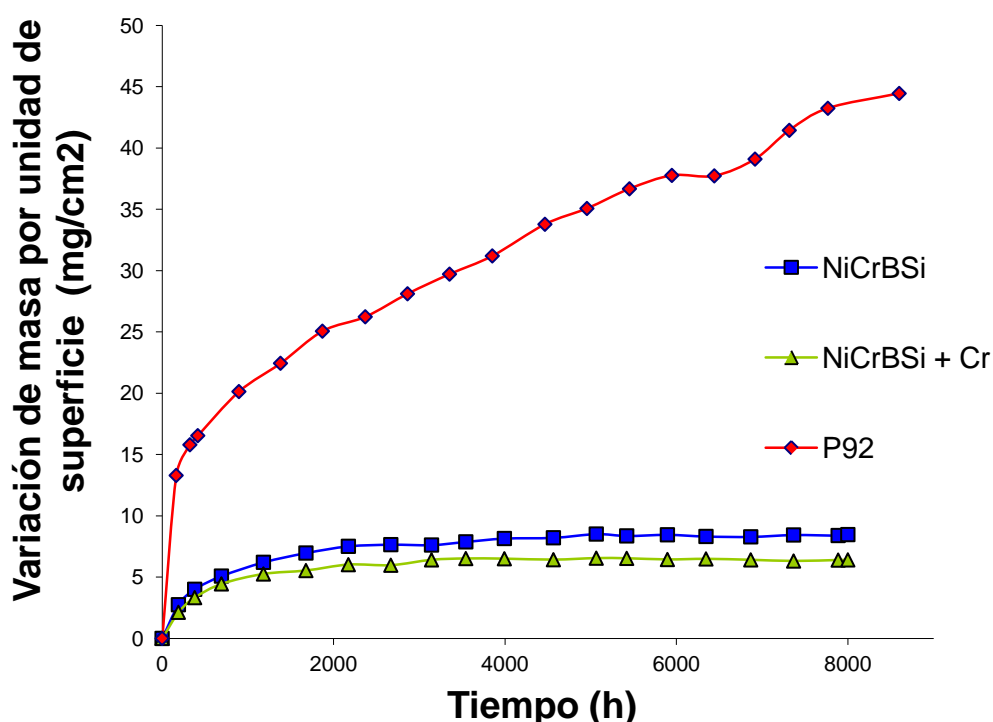
**Fig. 145: Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi + 10 %Cr recubierto por HVOF tras 2000 h de ensayo.**



**Fig. 146: Sección transversal de un acero P92 recubierto con NiCrBSi + 10 %Cr recubierto por HVOF tras 8000 h de ensayo.**

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 147 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con NiCrBSi y NiCrBSi +10Cr aplicados mediante proyección térmica.



**Fig. 147: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el NiCrBSi y el NiCrBSi + 10%Cr oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

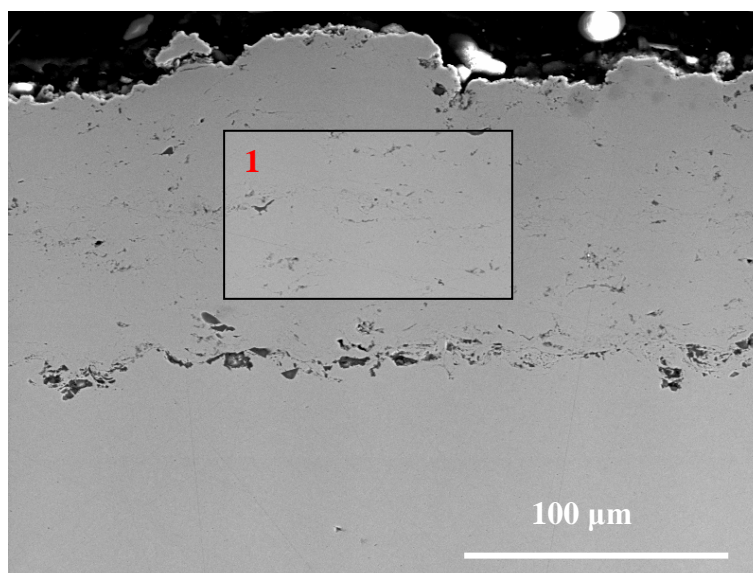
Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de NiCrBSi ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, a 500 horas de ensayo, figuras 138 y 139, el recubrimiento muestra un inesperado comportamiento al formarse un complejo y espeso óxido conteniendo diferentes elementos. A las 8.000 horas de ensayo la capa de óxido formada tiene ya un espesor de unas 30  $\mu\text{m}$  y se observa como el Ni prácticamente no se incorpora al óxido y sigue sin formarse una

capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  protectora a pesar del gran contenido en Cr del recubrimiento, es más, añadiéndole más cromo al recubrimiento (10%) esta capa sigue sin formarse.

Aun así, el recubrimiento, como puede observarse en la figura 147 de la curva de la variación de peso por unidad de superficie, muestra un buen comportamiento con una escasa ganancia en peso comparado con el P92 sin recubrir.

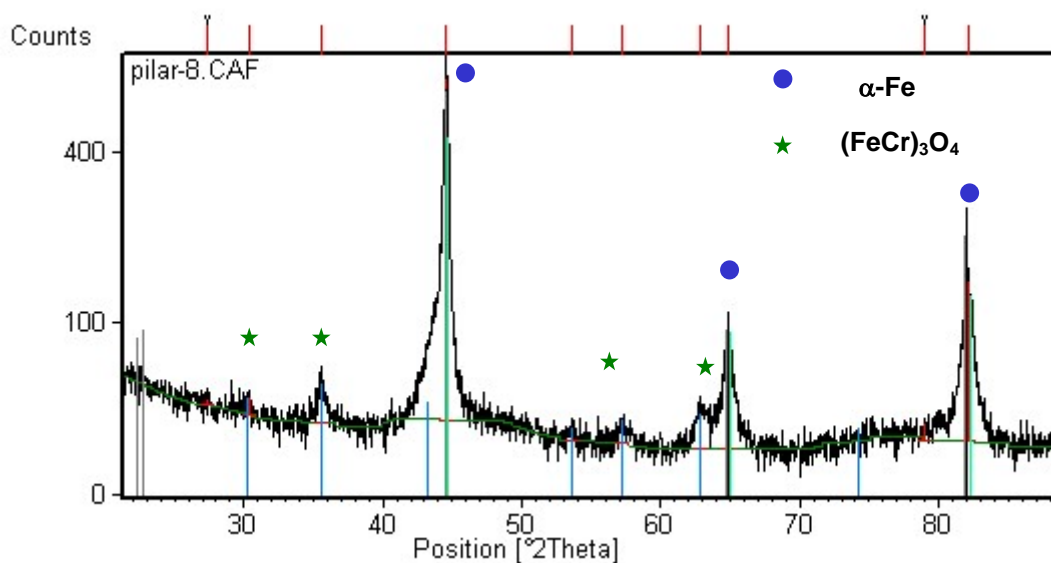
### 13.3.4 RECUBRIMIENTO Fe17Cr

En la figura 148 se muestra la microestructura del recubrimiento de Fe17Cr sobre P92 recubierto solo en dos de sus caras, el cual, como podemos observar muestra una microestructura bastante homogénea formada por un intermetálico FeCr, y cierto grado de oxidación interlamelar producida durante la proyección térmica, formada por un óxido mixto  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  como se observa en la difracción de rayos x de la figura 149. El espesor del orden de 100  $\mu\text{m}$ , muestra un nivel de porosidad medio, una aceptable uniformidad, y una gran adherencia al acero P92. En la intercara con el material base se pueden observar restos de partículas de alúmina procedentes de la limpieza superficial previa.



**Fig. 148: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF.**





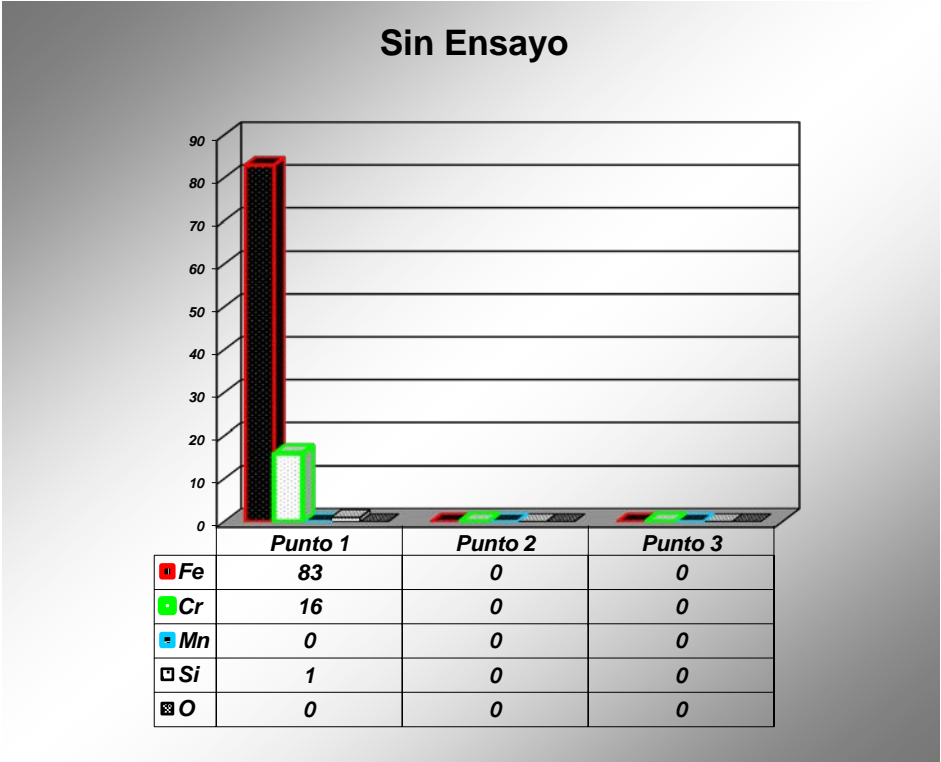
**Fig. 149: DRX de la Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF.**

#### **13.3.4.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR Fe17Cr A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

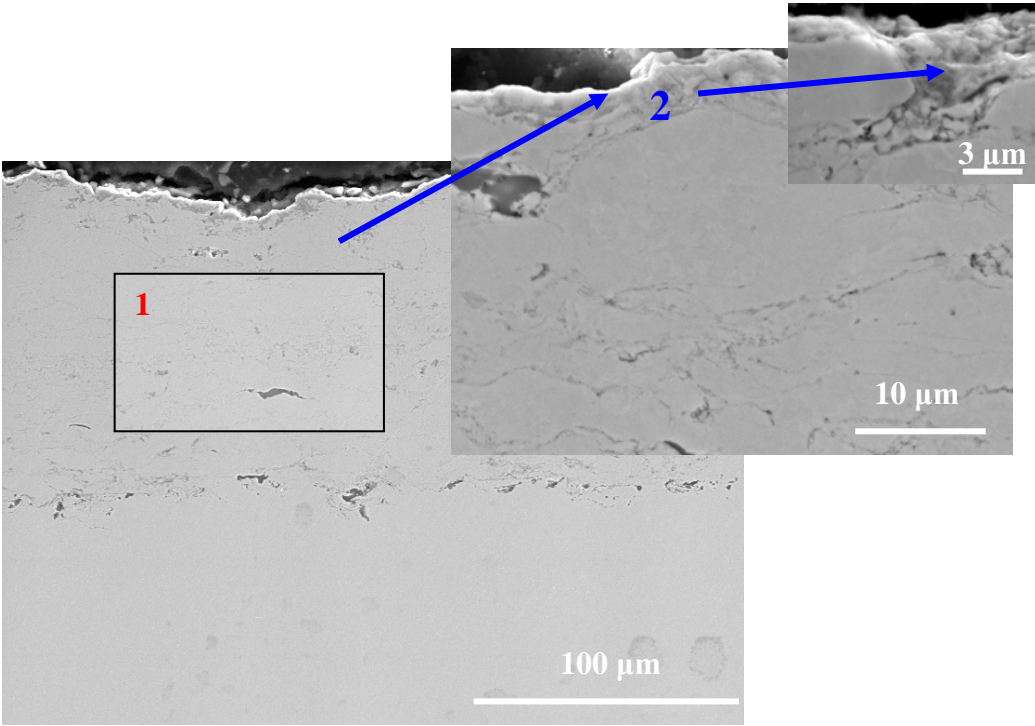
Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con Fe17Cr en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 150 a 156:

A continuación en la tablas 33 a 37, se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con Fe17Cr sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

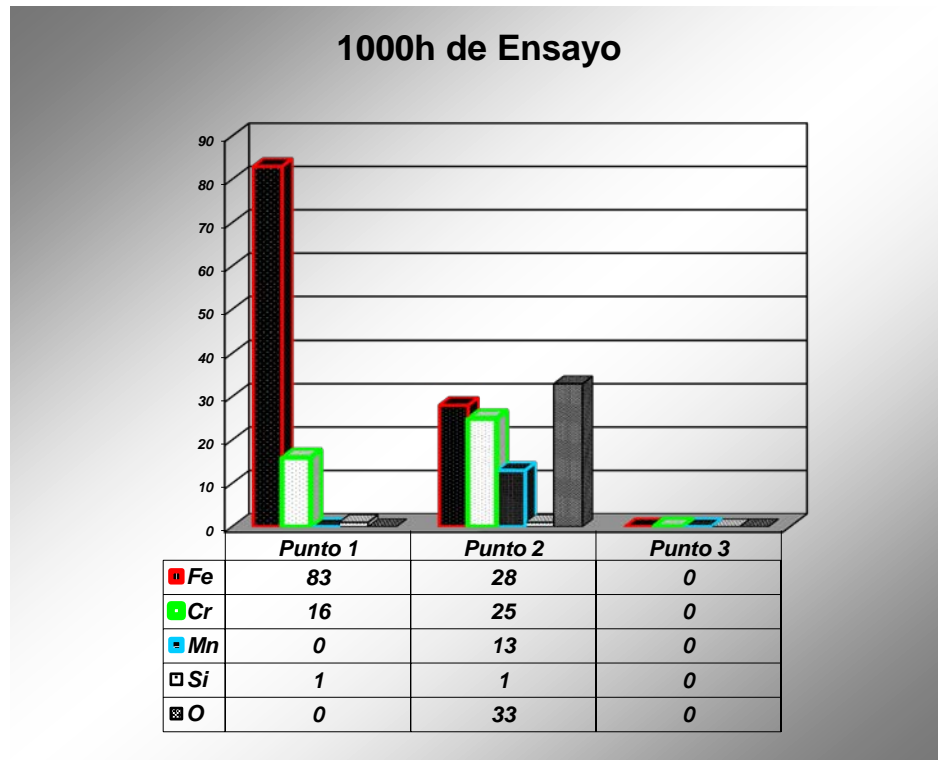
En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento Fe17%Cr, el **punto 2** corresponde con una espinela Fe-Cr y por último, el **punto 3** se corresponde con una fina capa de óxido de Cr, ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).



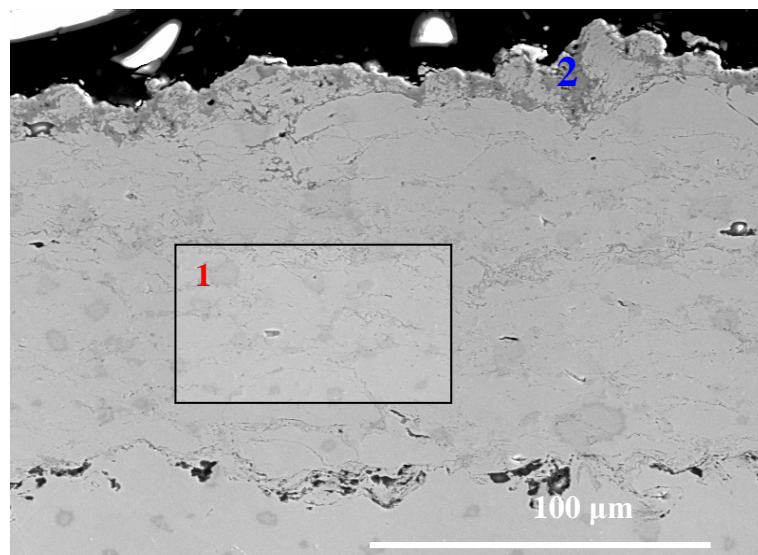
**Tabla 33: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe17%Cr, 2. Espinela Fe-Cr, 3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



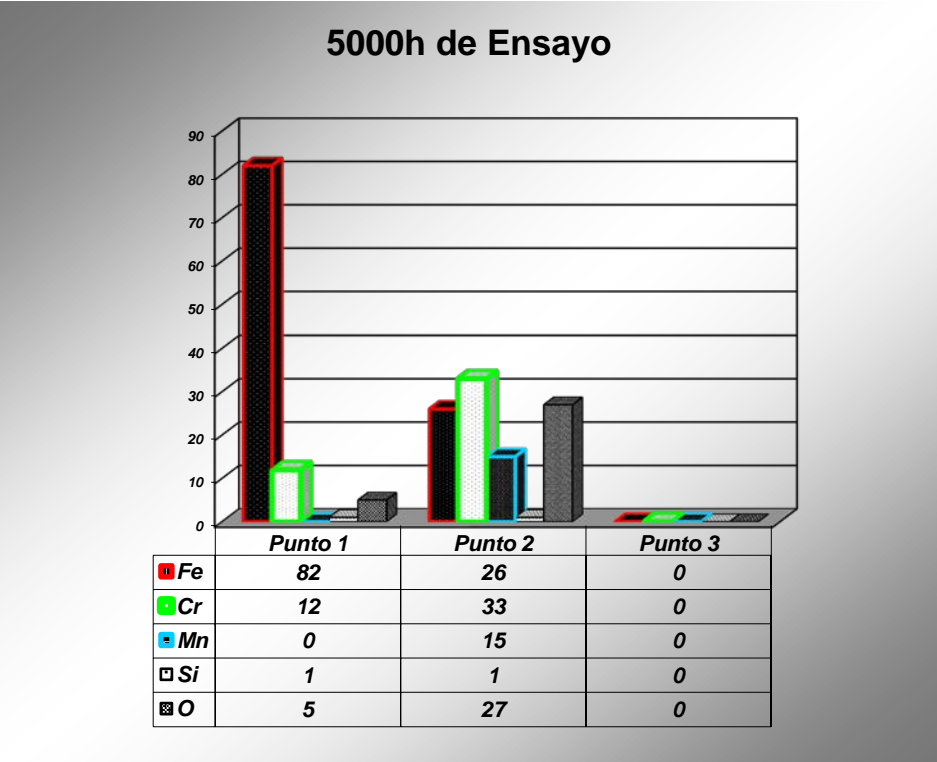
**Fig. 150: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 1000 horas de ensayo.**



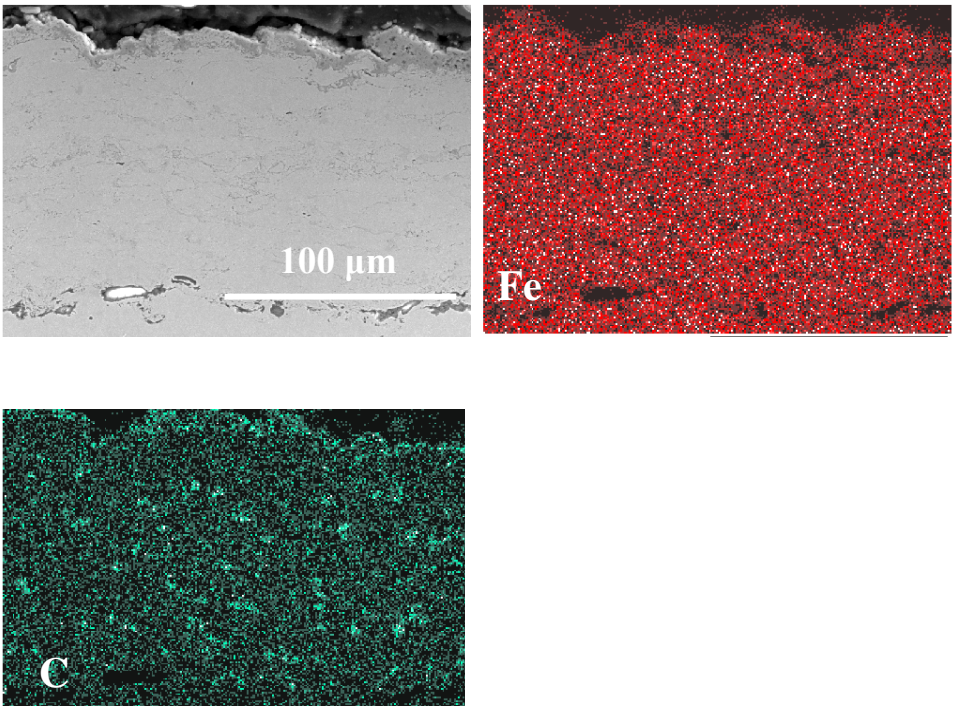
**Tabla 34: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe17%Cr, 2. Espinela Fe-Cr, 3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$**



**Fig. 152: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 5000 horas de ensayo.**



**Tabla 35: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe17%Cr, 2. Espinela Fe-Cr, 3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



**Fig. 152: Mapa de la Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 5000 horas de ensayo.**

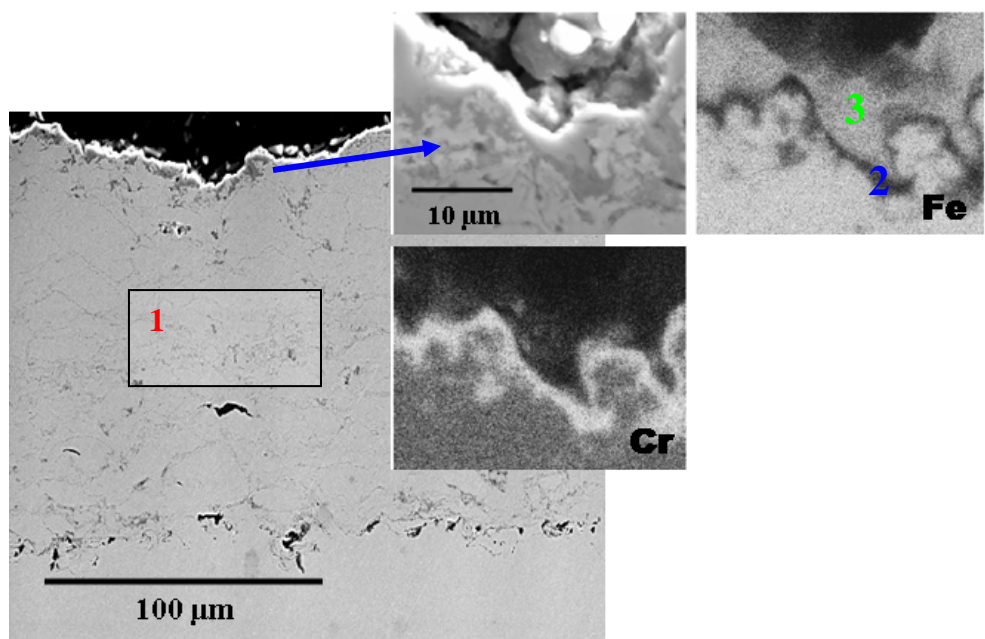


Fig. 153: Mapa Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 10000 horas de ensayo.

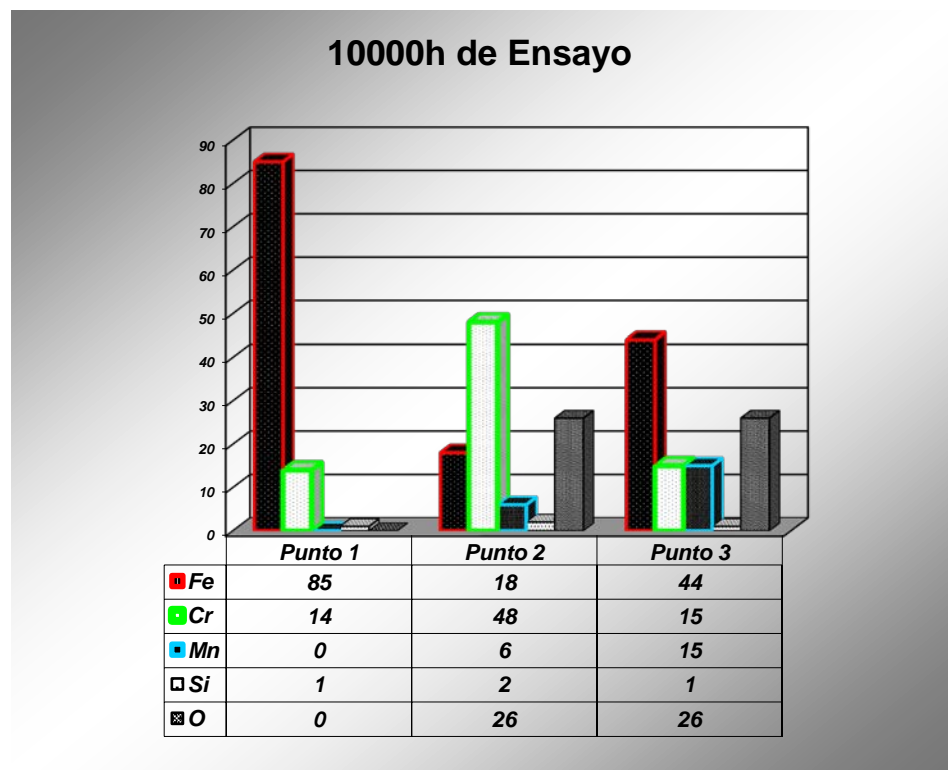


Tabla 36: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe17%Cr, 2. Espinela Fe-Cr, 3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



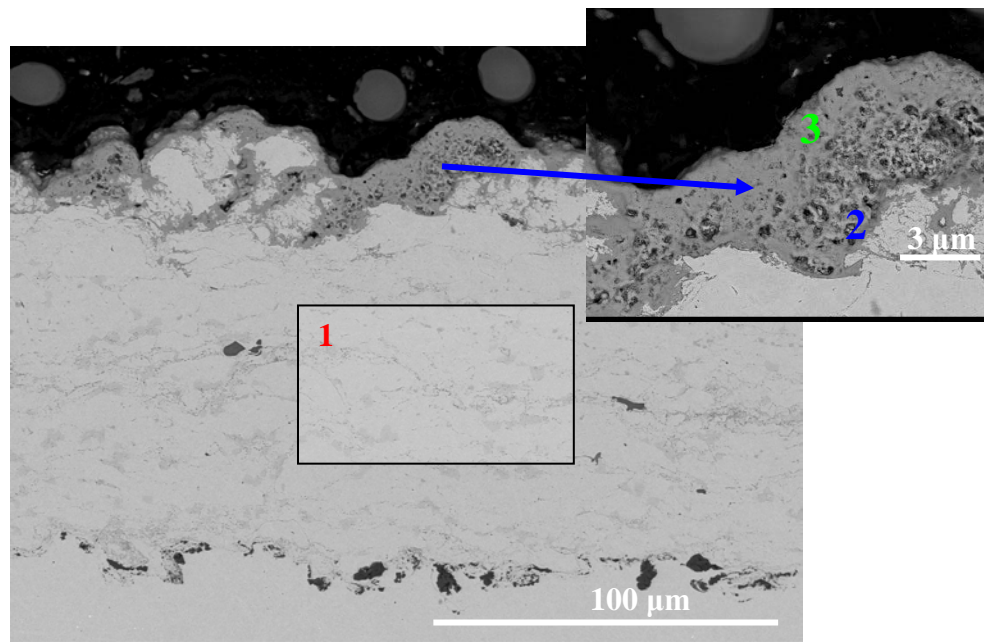


Fig. 154: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 20000 horas de ensayo.

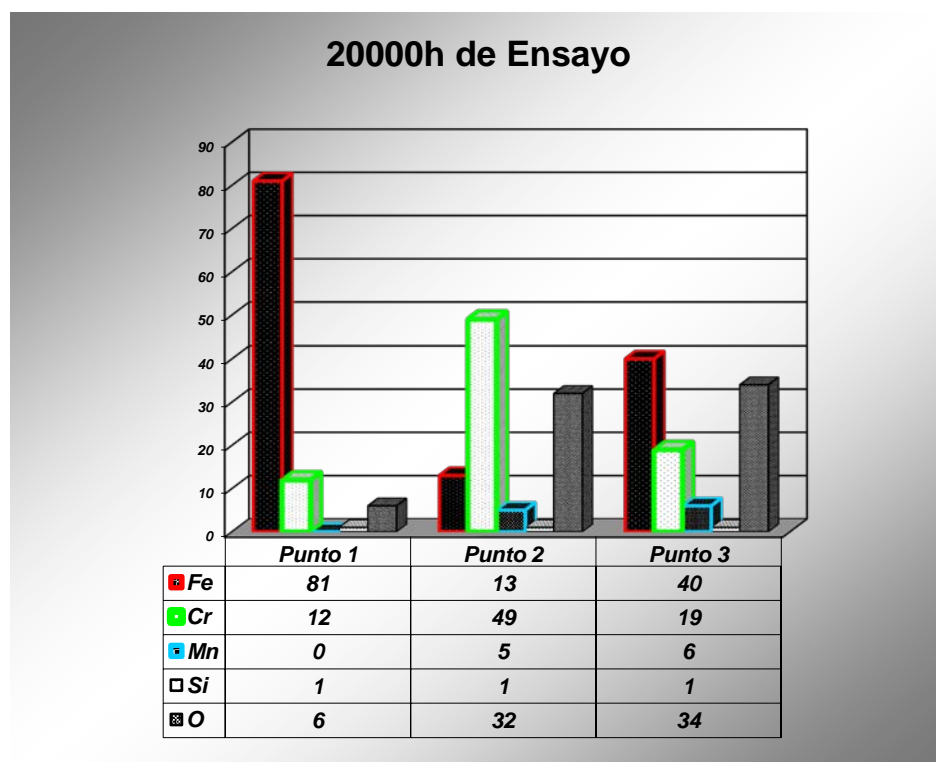
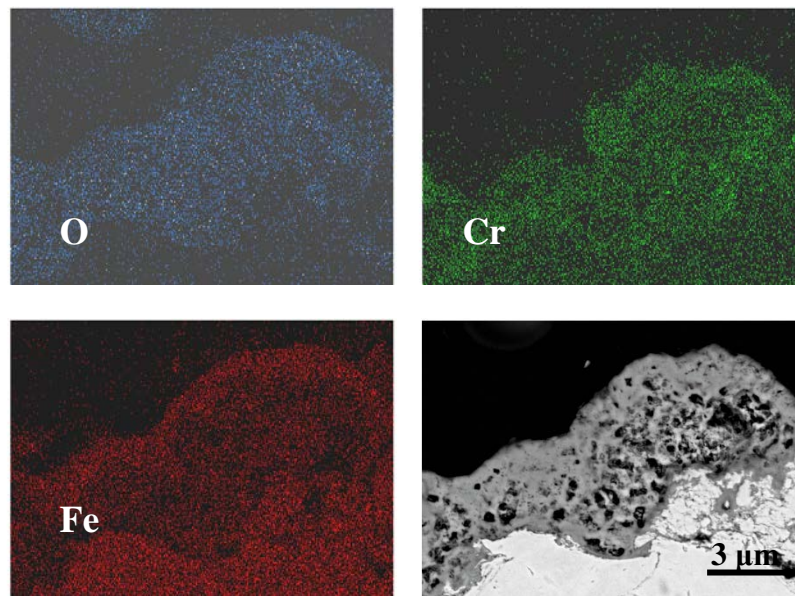
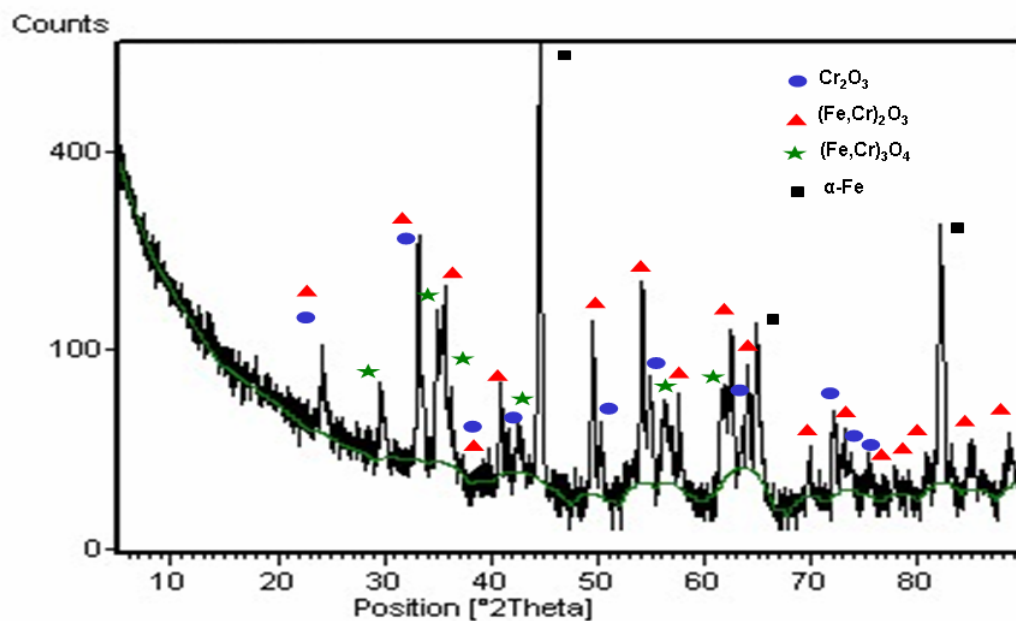


Tabla 37: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe17%Cr, 2. Espinela Fe-Cr, 3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



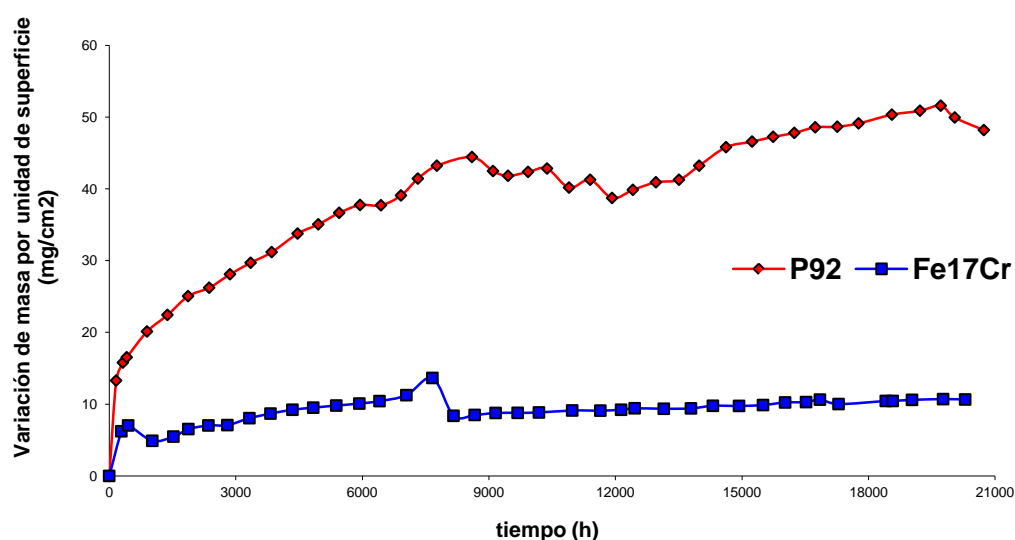
**Fig. 155:** Mapa Sección transversal del detalle del óxido de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 20000 horas de ensayo.



**Fig. 156:** DRX de la Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe17%Cr recubierto por HVOF tras 20000 horas de ensayo.

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 157 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con Fe17%Cr aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 157: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el Fe17%Cr oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de Fe17%Cr ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, durante las primeras 1000 hasta 5000 horas de ensayo, se forma una delgada capa de óxido mixto Fe-Cr adentrándose en el recubrimiento base.

A las 10.000 horas de ensayo, se forman dos capas protectoras con un espesor total de unos 6  $\mu\text{m}$ , una superior compuesta de una espinela de Fe-Cr seguramente  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$  y una algo más delgada del orden de la micra, formada por un óxido rico en Cr como bien nos indica el DRX de la figura 156 y el mapa de la figura



155. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos en el trabajo de Segerdahl<sup>[72,73]</sup> para aceros con 11% en peso de Cr. Además no se observan nódulos de óxido de Fe, típicos de los aceros con contenido en Cr mayor del 10% en peso cuando se someten a temperaturas mayores de 600°C<sup>[79,154,155,156]</sup>.

Además, al igual que pasaba con el recubrimiento de NiCr, no se observa una pérdida significativa de cromo por vaporización de especies volátiles de oxi-hidróxidos en el recubrimiento tras 20.000 horas de ensayo y la morfología del óxido se mantiene parecida a la de 10.000 horas, aunque el espesor ha crecido ligeramente.

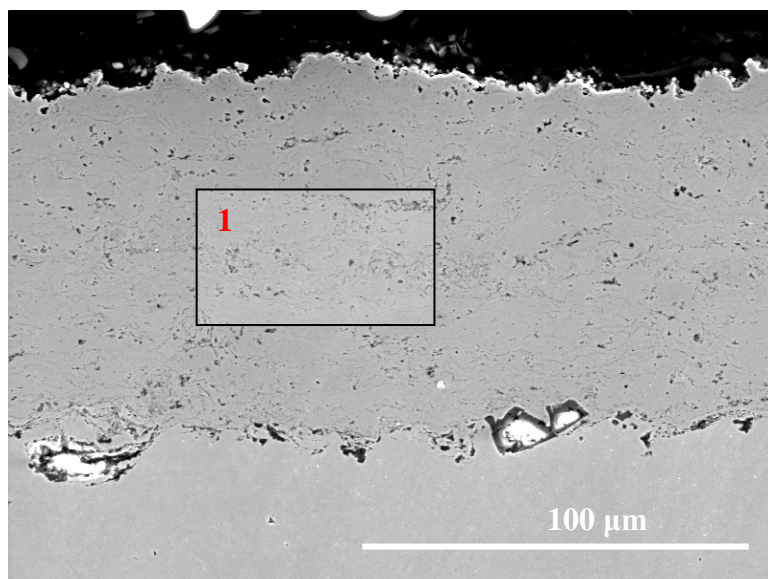
En la Figura 157 se observa la diferencia de comportamiento en ganancia en peso de este recubrimiento comparado con el P92, observándose claramente un mejor comportamiento del recubrimiento.

### **13.3.5 RECUBRIMIENTO Fe50Cr**

En la figura 158 se muestra la microestructura del recubrimiento de Fe50Cr sobre P92, recubierto por todas las caras, el cual, como podemos observar muestra una microestructura bastante homogénea formada por un sola fase, la cual es esencialmente una solución de Cr en  $\alpha$ -Fe con cierta oxidación interlamelar de  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ .

La fase  $\sigma$ -FeCr no se forma debido al rápido enfriamiento durante la proyección térmica. El espesor del orden de 100  $\mu\text{m}$ , muestra un nivel de porosidad medio, una aceptable uniformidad, y una gran adherencia al acero P92.

En la intercara con el material base se pueden observar restos de partículas de alúmina procedentes de la limpieza superficial previa.



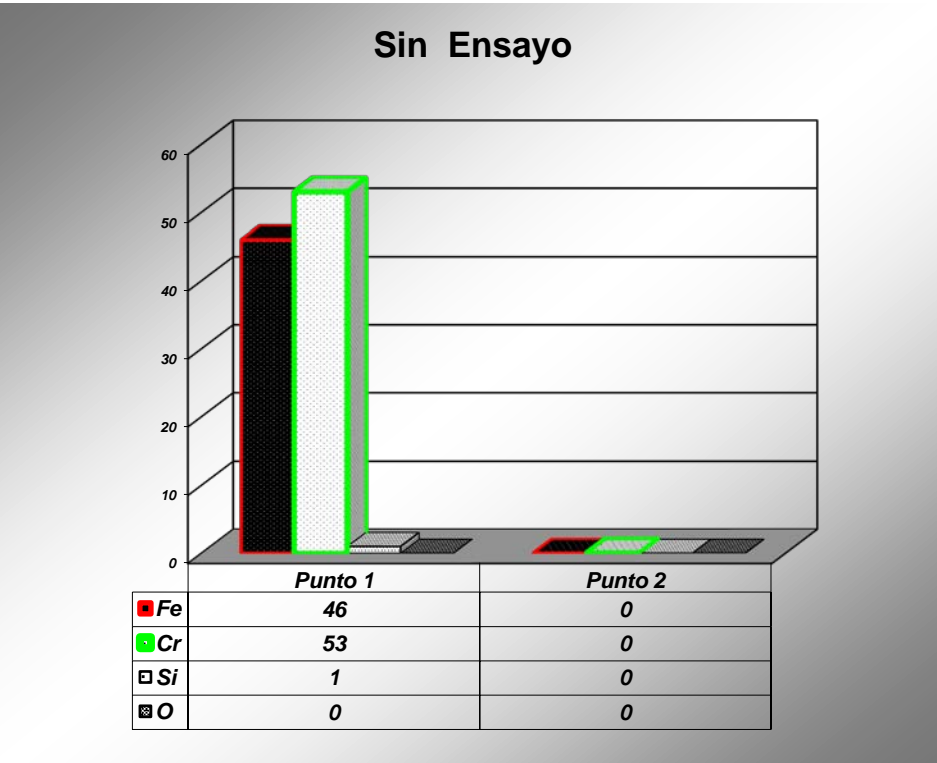
**Fig. 158: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50Cr recubierto por HVOF.**

#### **13.3.5.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR Fe50%Cr A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

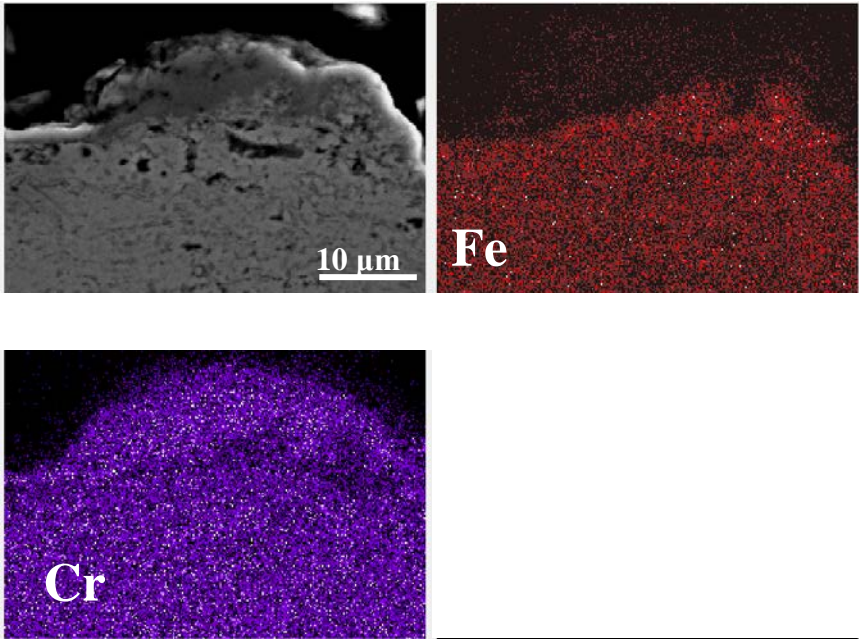
Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con Fe50Cr en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 159 a 163:

A continuación en la tablas 38 a 41, se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con Fe50Cr sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

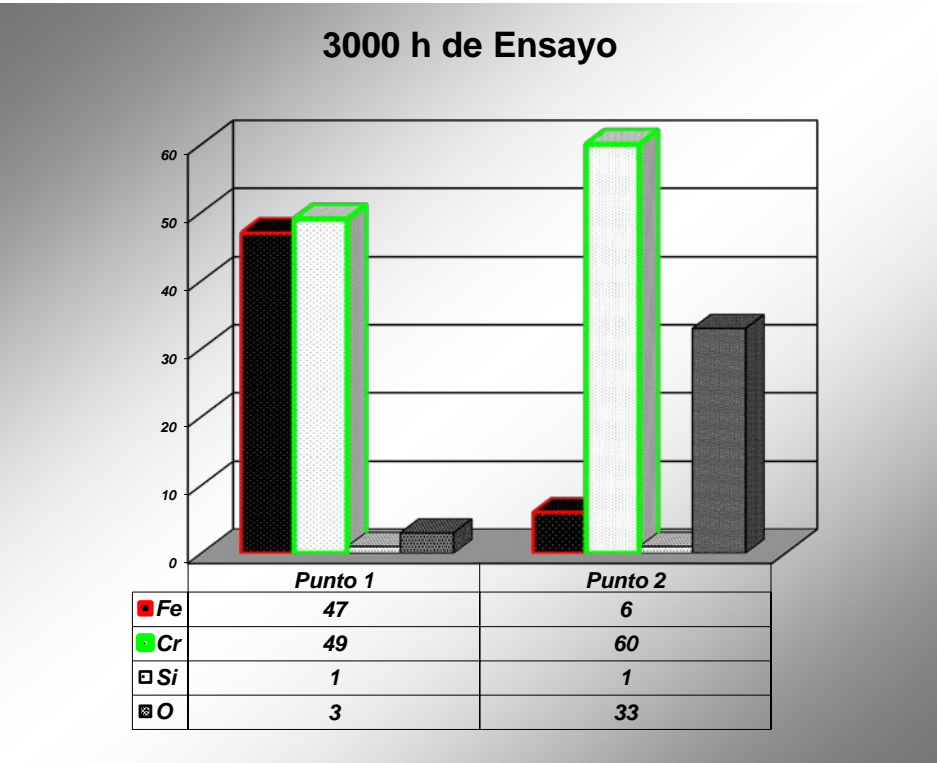
En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento Fe50%Cr, esta solución sólida, irá evolucionando con el tiempo para formar dos fases, una fase de composición Fe27Cr correspondiente al **punto 1.1** con un color gris claro y otra fase de composición Cr31Fe correspondiente al **punto 1.2** con un color gris oscuro. Finalmente tenemos el **punto 2** que se corresponde con la capa de óxido de Cr, ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).



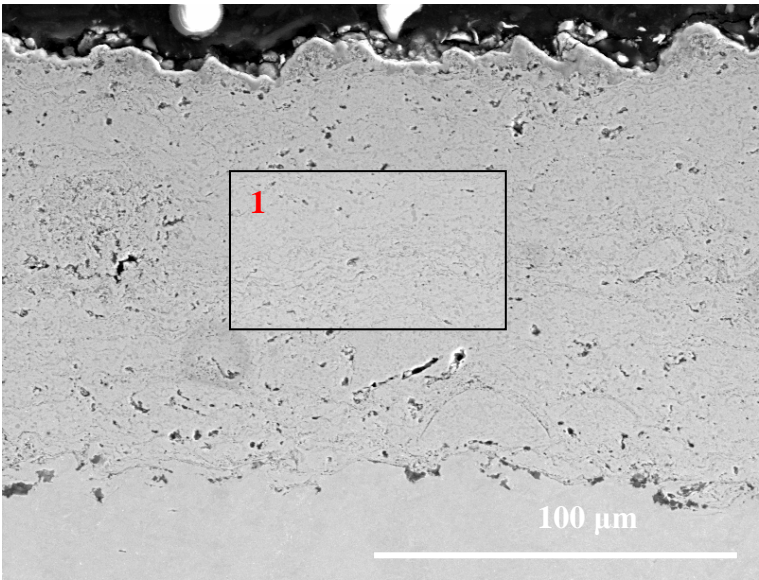
**Tabla 38: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe50Cr, 1,1. Fe27Cr, 1,2. Cr31Fe, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



**Fig. 159: Mapa Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50Cr recubierto por HVOF tras 3000 horas de ensayo.**



**Tabla 39: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe50Cr, 1,1. Fe27Cr, 1,2. Cr31Fe, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



**Fig. 160: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50Cr recubierto por HVOF tras 7000 horas de ensayo.**

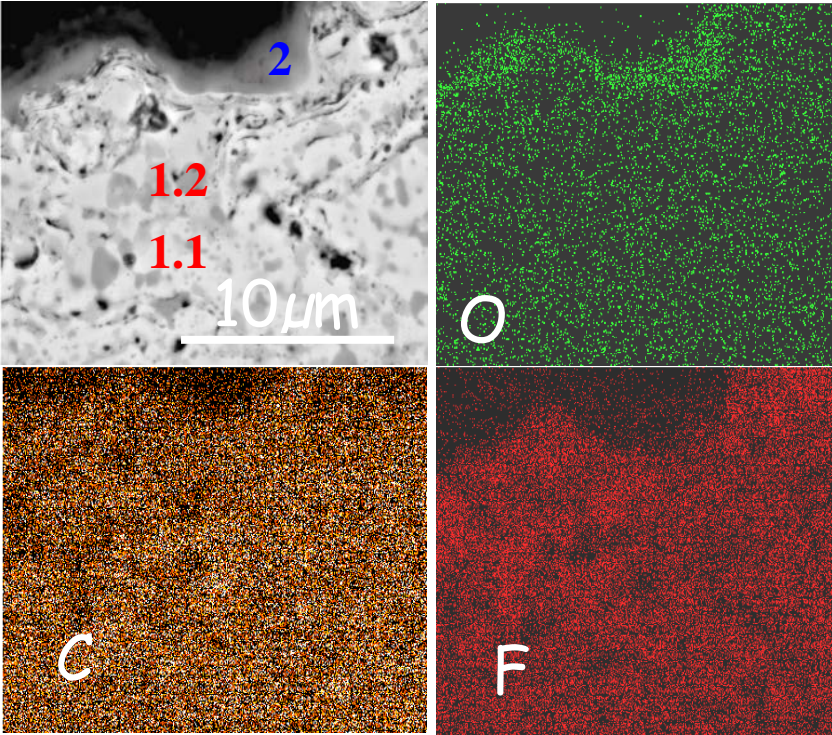


Fig. 161: Mapa Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50Cr recubierto por HVOF tras 7000 horas de ensayo.

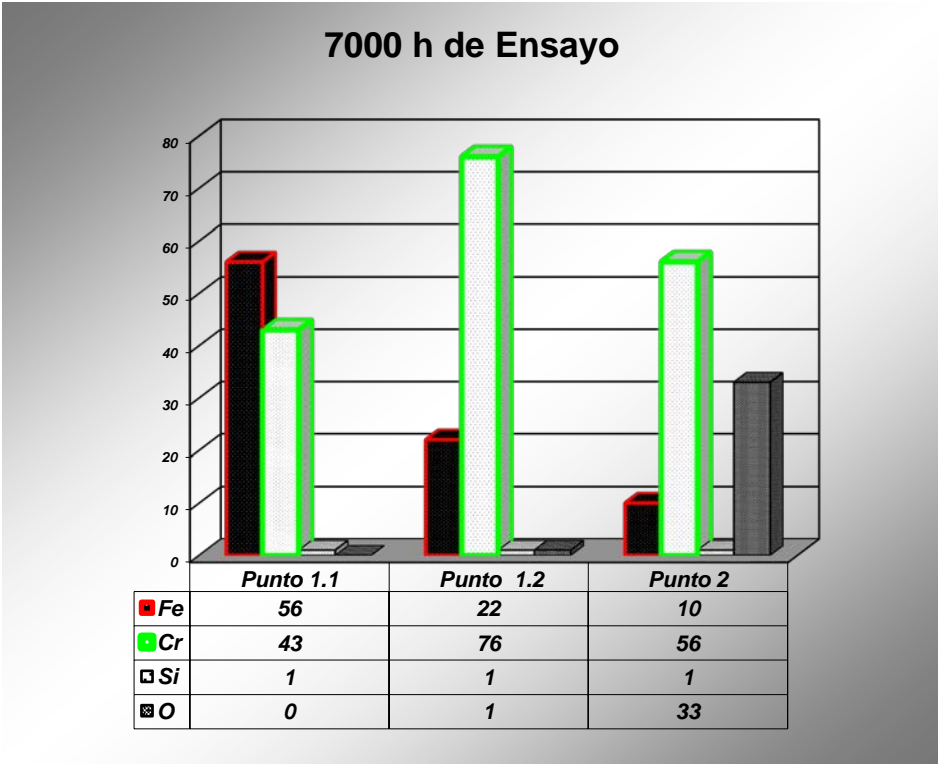


Tabla 40: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe50Cr, 1,1. Fe27Cr, 1,2. Cr31Fe, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



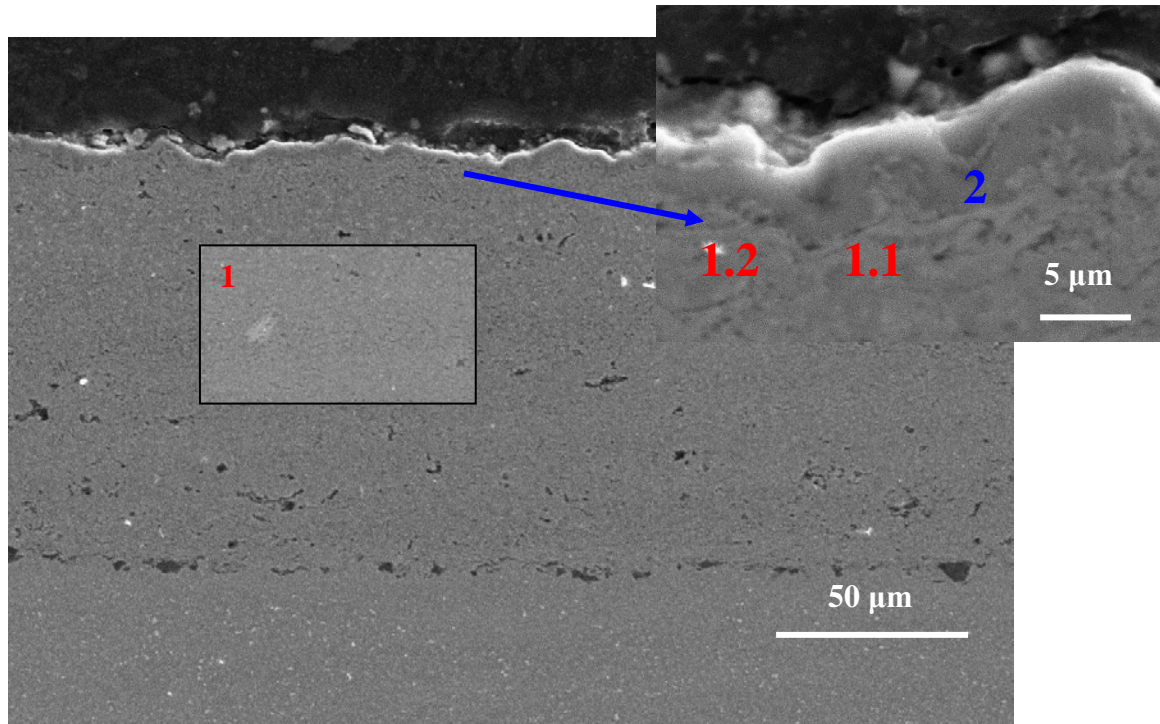


Fig. 162: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50Cr recubierto por HVOF tras 50000 horas de ensayo.

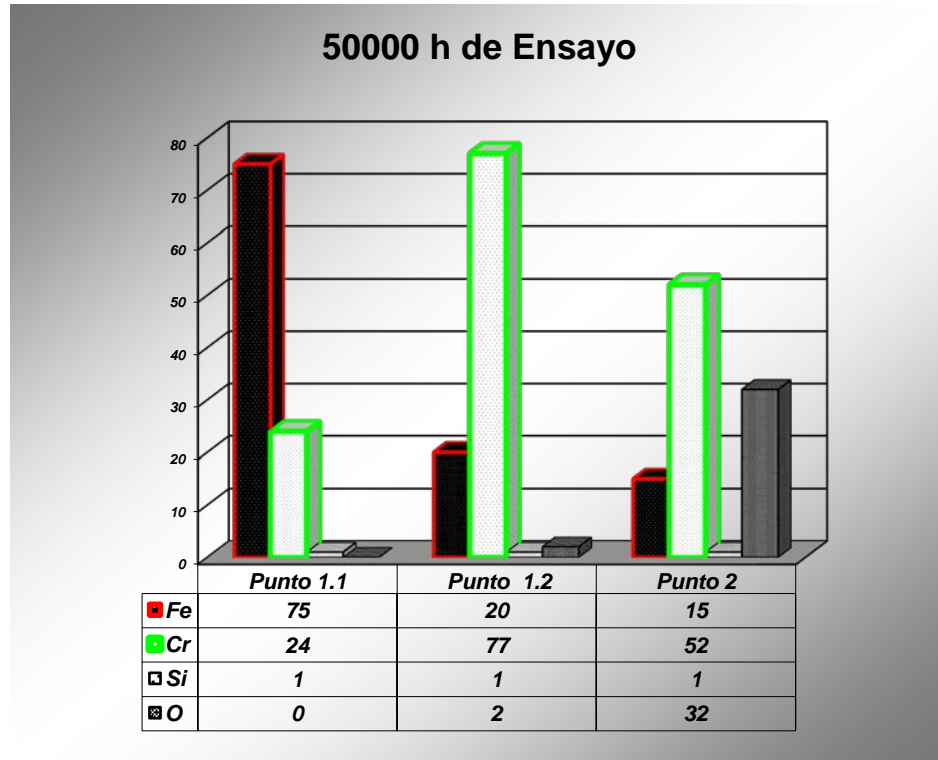
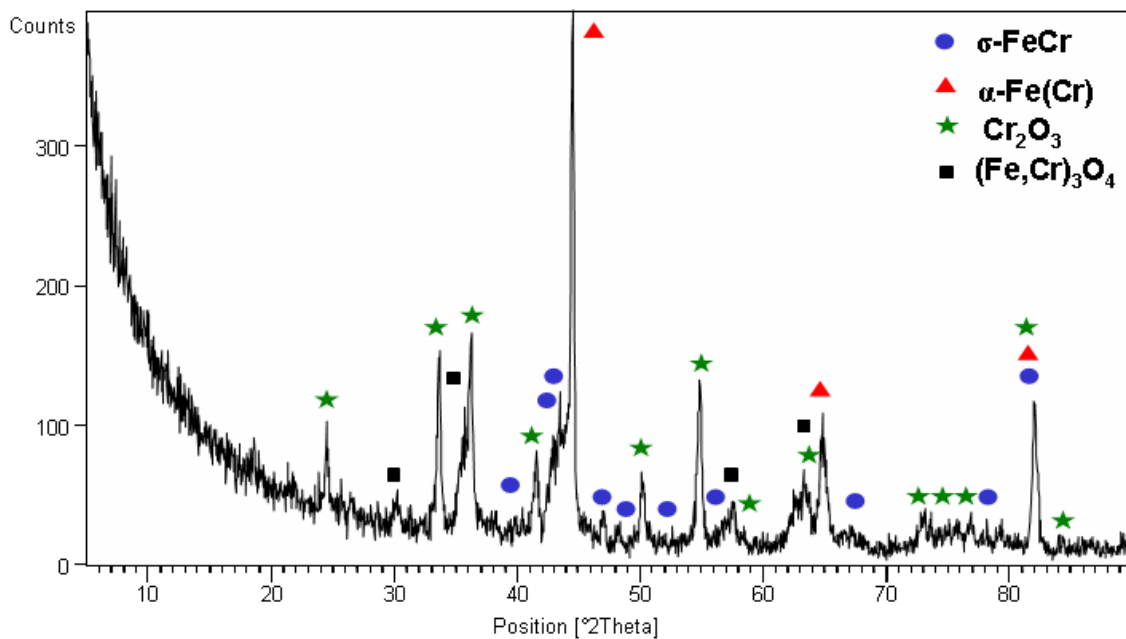


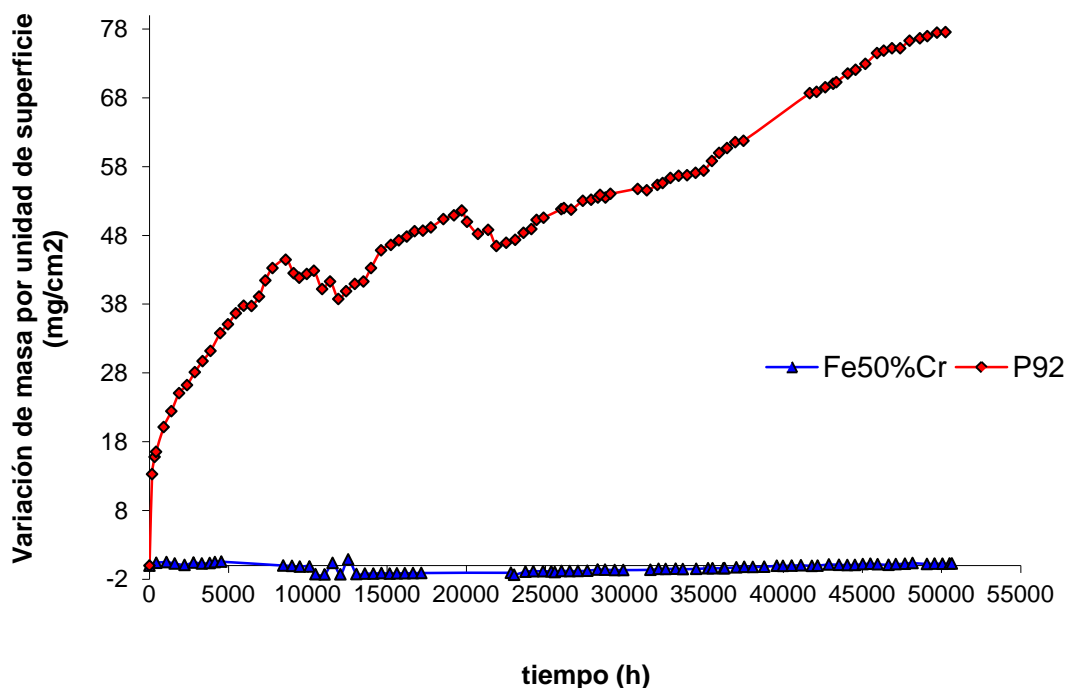
Tabla 41: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe50Cr, 1,1. Fe27Cr, 1,2. Cr31Fe, 2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Fig. 163: DRX de un acero P92 recubierto con Fe50%Cr mediante HVOF tras 7000 horas en ensayo de vapor a 650°C.**

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 164 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con Fe50%Cr aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 164: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el Fe50%Cr oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de Fe50%Cr ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, a 7000 horas de ensayo se ve como la solución sólida de Cr (50% en peso) en  $\alpha$ -Fe se ha transformado en dos nuevas soluciones, una de Fe en Cr con un alto contenido en Cr mientras que la otra mayoritaria, es una solución de Cr en Fe conteniendo algo de  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ . Además aparecen en el DRX algún pico atribuido a la solución  $\sigma$ -FeCr. A 7000 horas también se observa una capa de óxido de Cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  generada de unos 3  $\mu\text{m}$ , como bien nos indica el DRX de la figura 134 y se corrobora con los EDX de las figuras 159 y 161.

Al igual que pasaba con el recubrimiento de NiCr, no se observa una pérdida significativa de Cromo por vaporización de especies volátiles de oxi-hidróxidos en el recubrimiento tras 50.000 horas de ensayo y la morfología del óxido se mantiene igual a la de 7.000 horas.

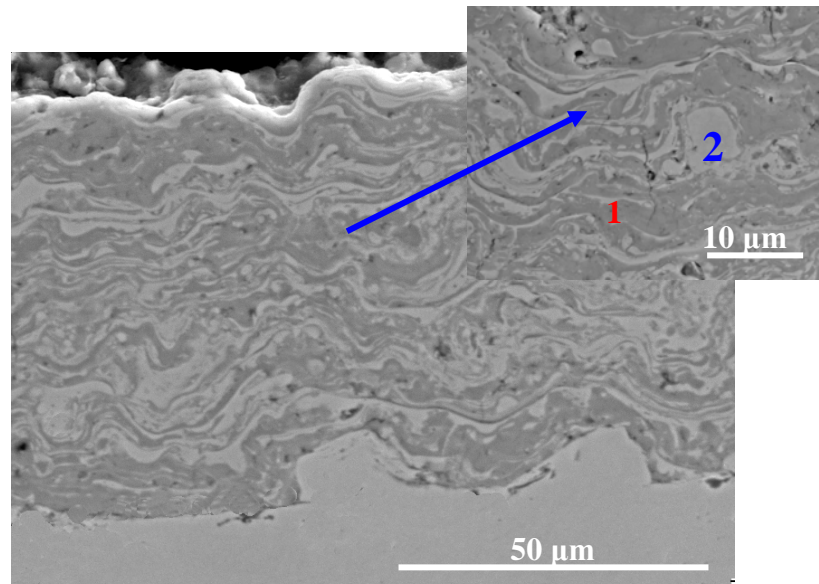


En la Figura 164 se observa la diferencia de comportamiento en ganancia en peso de este recubrimiento comparado con el P92, donde claramente se observa un mejor comportamiento del recubrimiento. En esta gráfica se puede observar una pérdida de peso ligeramente negativa, debido a que las muestras estaban únicamente recubiertas en sus dos caras dejando desnudos los cantos de la misma, con lo que la formación de óxido y su desprendimiento en estas zonas es inevitable.

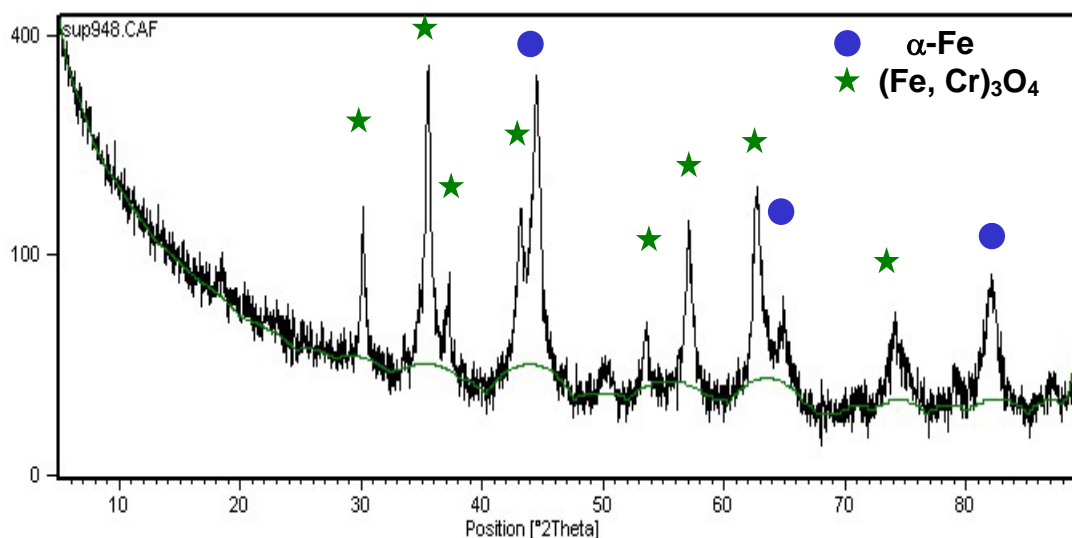
### 13.3.6 RECUBRIMIENTO Fe50Cr Oxidado.

En la figura 165 se muestra la microestructura del recubrimiento de Fe50CrOx oxidado, el cual, es un recubrimiento de Fe50Cr pero que durante la proyección térmica y debido a una elección diferente de parámetros, se consigue que el polvo en su recorrido se oxide antes de llegar al material base, obteniéndose esta capa metal-cerámica homogénea compuesta de dos fases, una espinela  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  en una matriz FeCr ( $\alpha\text{-Fe}$ ) como se puede observar en el DRX de la figura 166.

El recubrimiento presenta un espesor uniforme de unas 75  $\mu\text{m}$ , muestra un nivel bajo de porosidad, una aceptable uniformidad, y una gran adherencia al acero P92.



**Fig. 165: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50Cr oxidado recubierto por HVOF.**



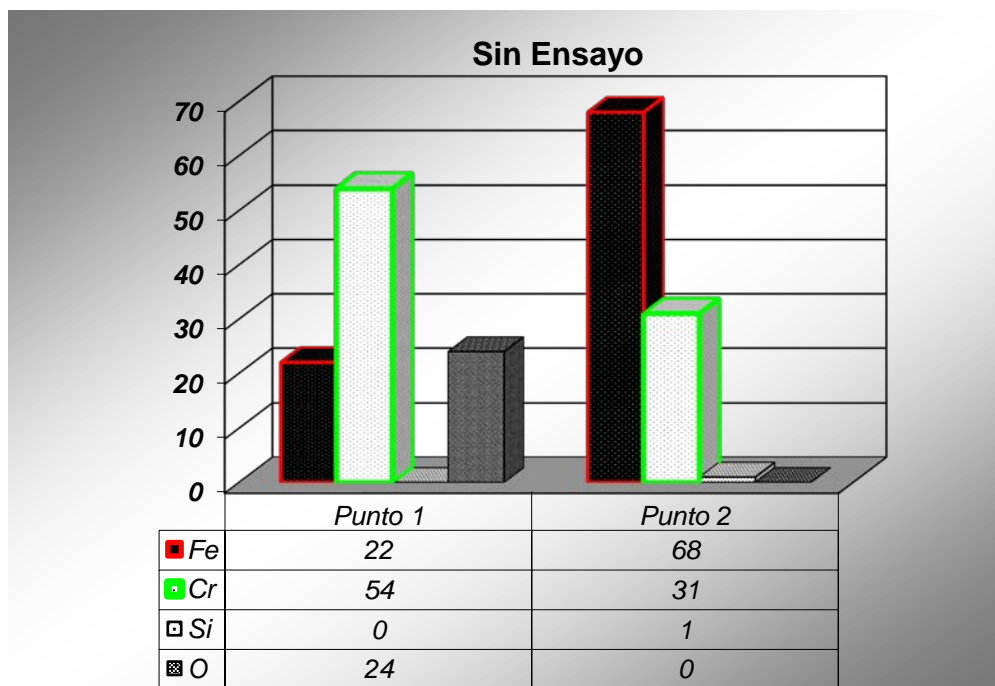
**Fig. 166: DRX de un acero P92 recubierto con Fe50CrOx recubierto mediante HVOF.**

#### **13.3.6.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR Fe50Cr OXIDADO A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

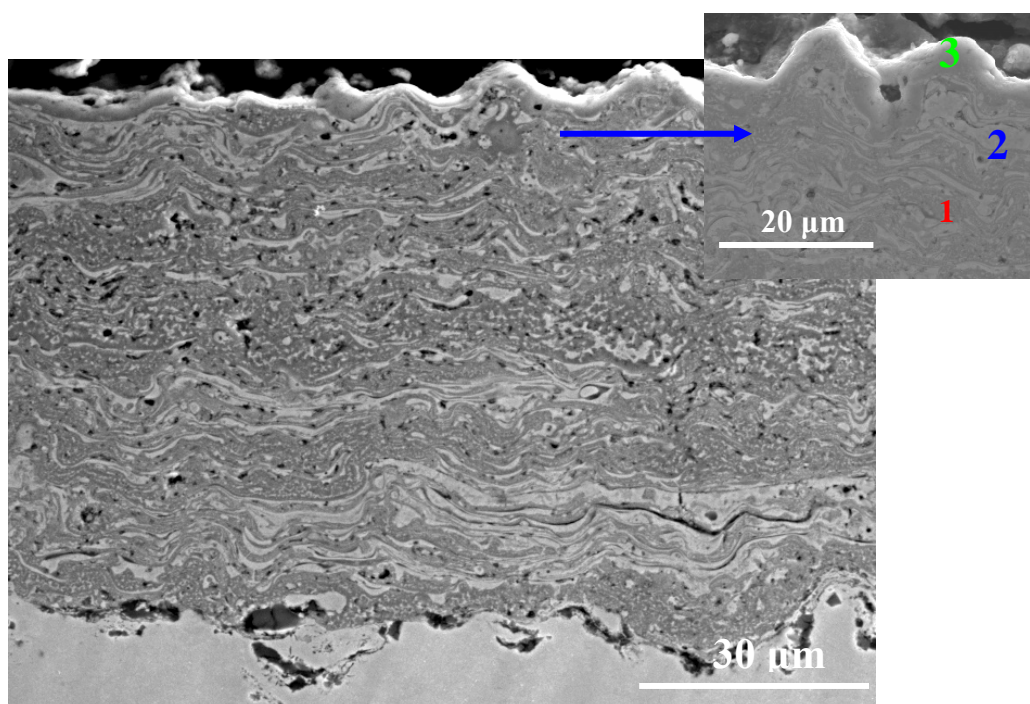
Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con Fe50Cr oxidado en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 167 a 171.

A continuación en la tablas 42 a 45, se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con Fe50CrOx sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

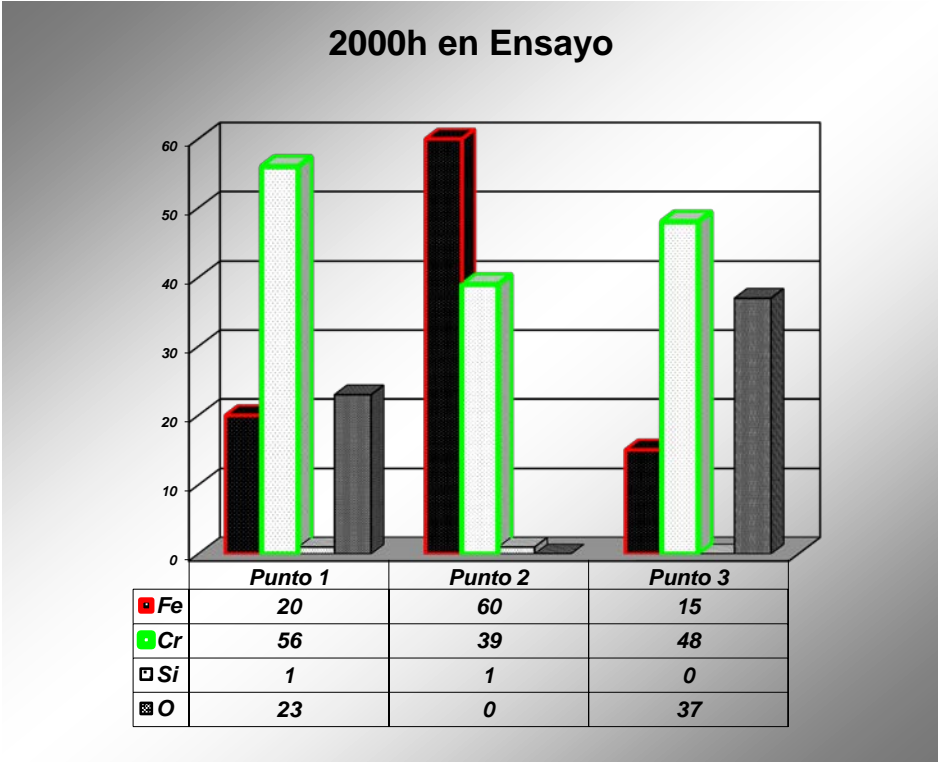
En estas figuras el **punto 1** representa la espinela  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$  formada, y el **punto 2** representa la matriz del recubrimiento FeCr ( $\alpha\text{-Fe}$ ), la cual se va consumiendo a favor de la espinela. Y por último el **punto 3** se corresponde con la capa de  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  y el óxido mixto Fe-Cr formado respectivamente.



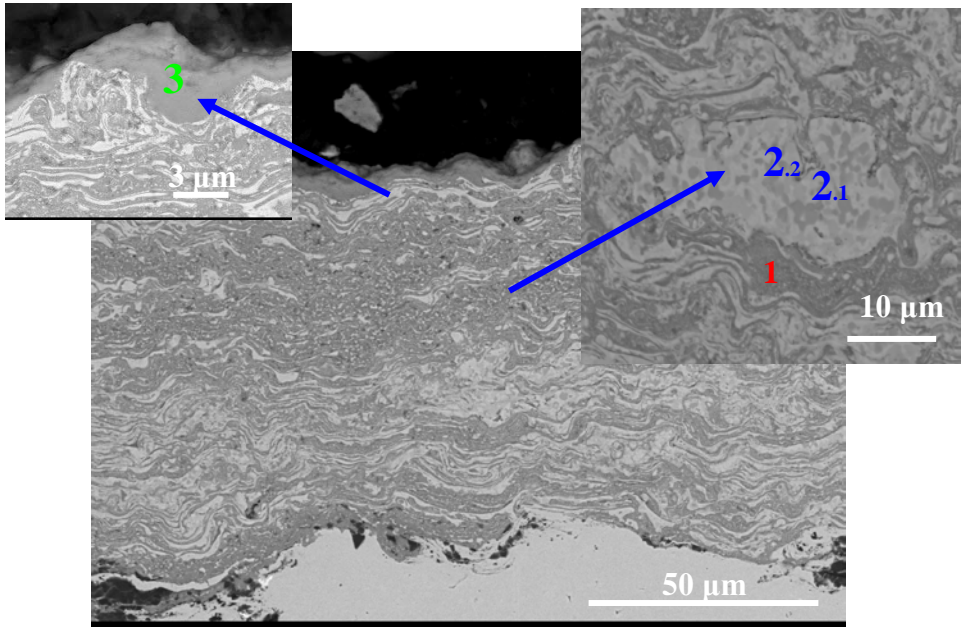
**Tabla 42: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. FeCr ( $\alpha$ -Fe), 2.  $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ , 3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y óxido mixto**



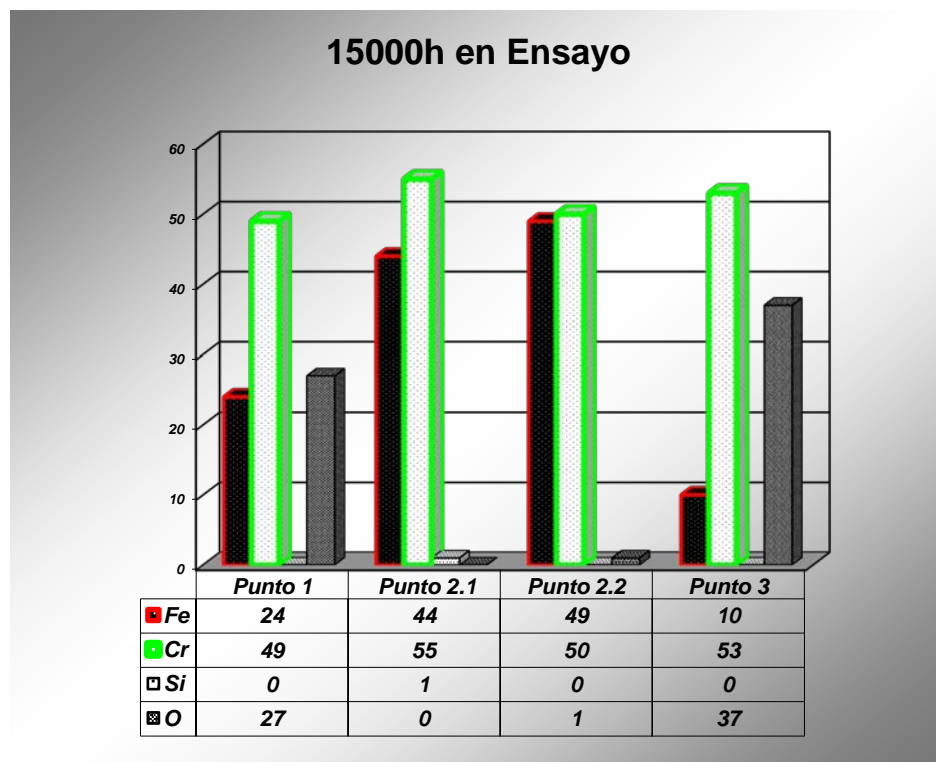
**Fig. 167: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50CrOx recubierto por HVOF tras 2000 horas de ensayo.**



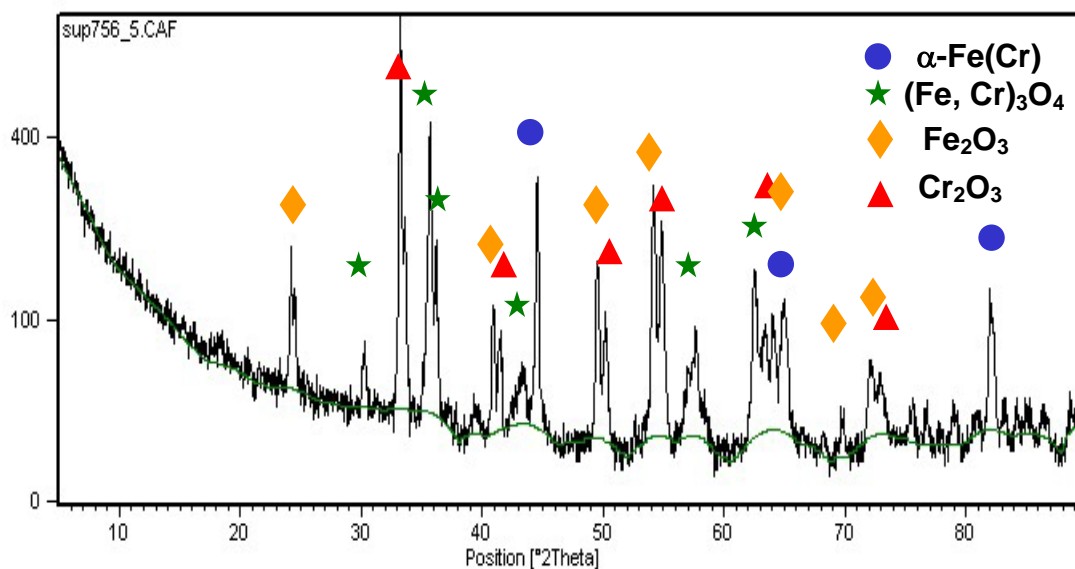
**Tabla 43: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. FeCr ( $\alpha$ -Fe), 2.  $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ , 3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y óxido mixto**



**Fig. 168: Sección transversal de un acero P92 recubierto con Fe50CrOx recubierto por HVOF tras 15 000 horas de ensayo.**

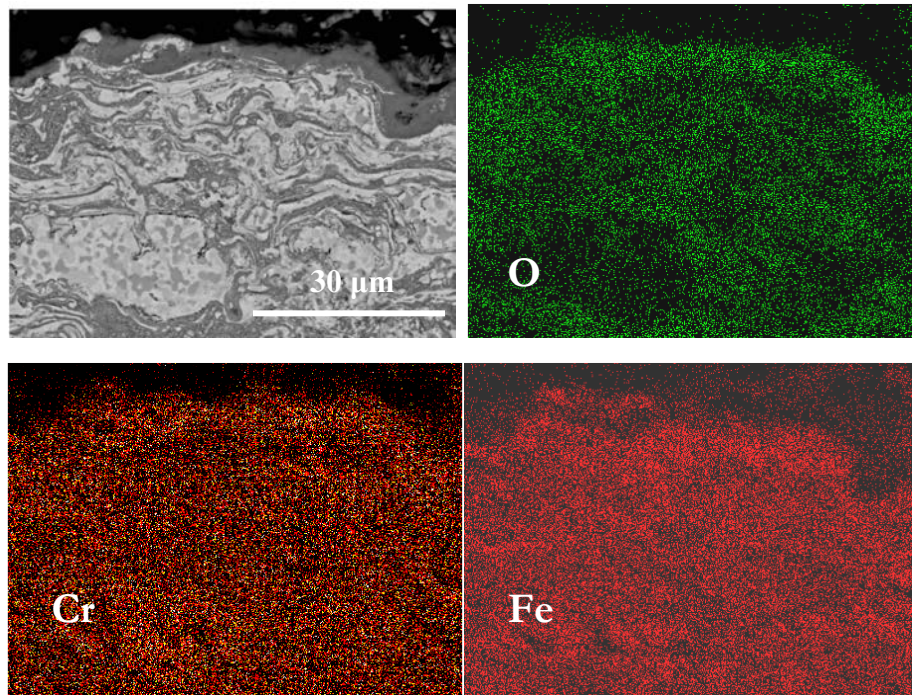


**Tabla 44: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. FeCr ( $\alpha$ -Fe), 2.  $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ , 3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y óxido mixto**

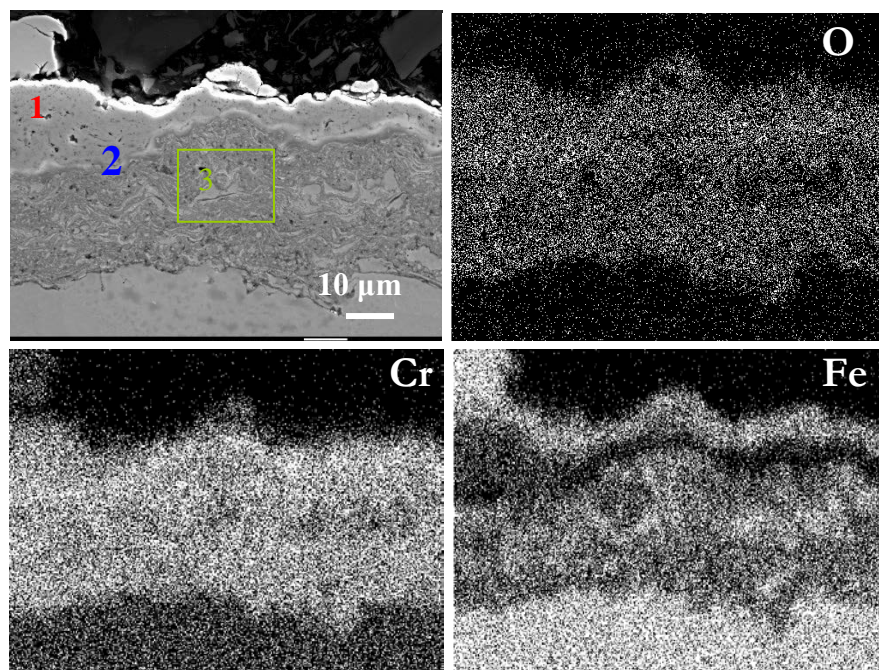


**Fig. 169: DRX de un acero P92 recubierto con Fe50CrOx recubierto mediante HVOF tras 15000 horas de ensayo.**

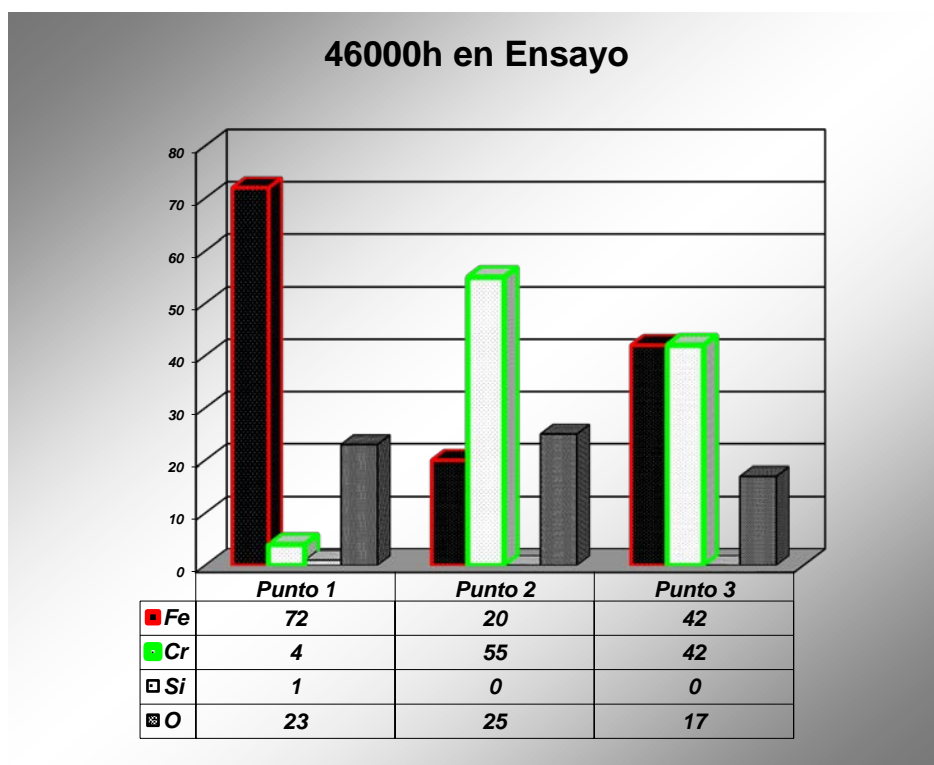




**Fig. 170:** Mapa de un acero P92 recubierto con Fe50CrOx recubierto por HVOF tras 15000 horas de ensayo.



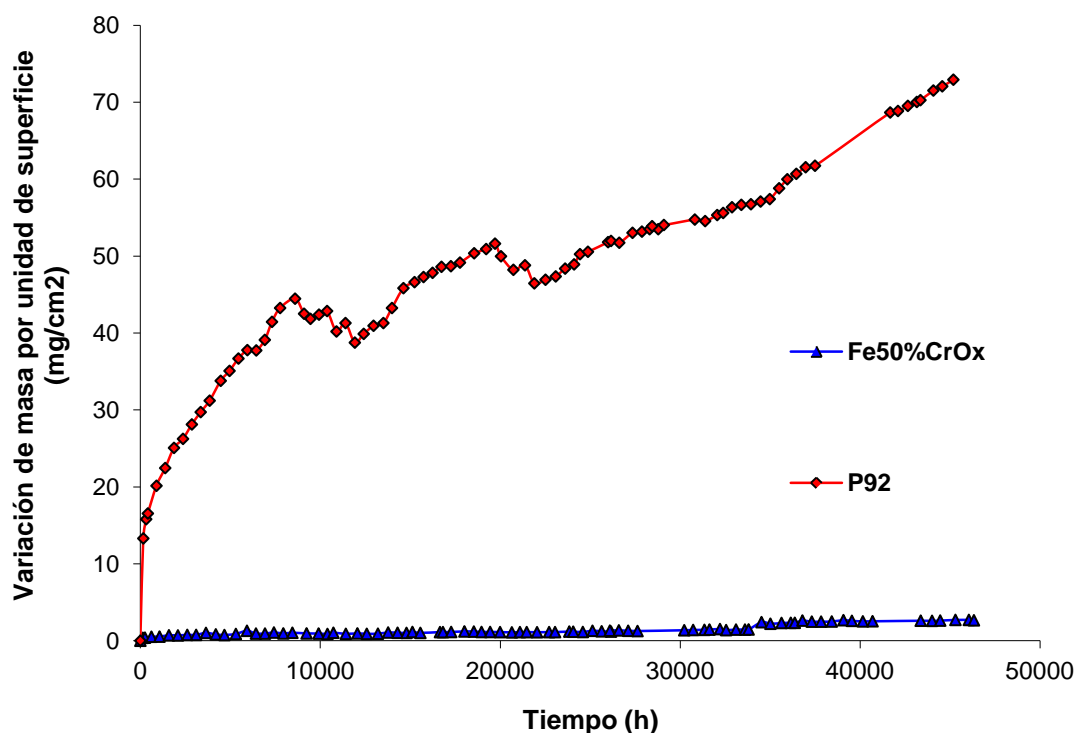
**Fig. 171:** Mapa de un acero P92 recubierto con Fe50CrOx recubierto por HVOF tras 46000 horas de ensayo.



**Tabla 45: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. FeCr ( $\alpha$ -Fe), 2.  $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ , 3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y óxido mixto**

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 172 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con Fe50%CrOx aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 172: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el Fe50%CrOx oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de Fe50%CrOx ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, a 2000 horas de ensayo, se observa la generación de una capa de óxido de unos 3  $\mu\text{m}$  formada por un óxido de Cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A las 15.000 horas de ensayo la capa de óxido de cromia formada se ve incrementada con zonas de óxidos mixtos de Fe y Cr.

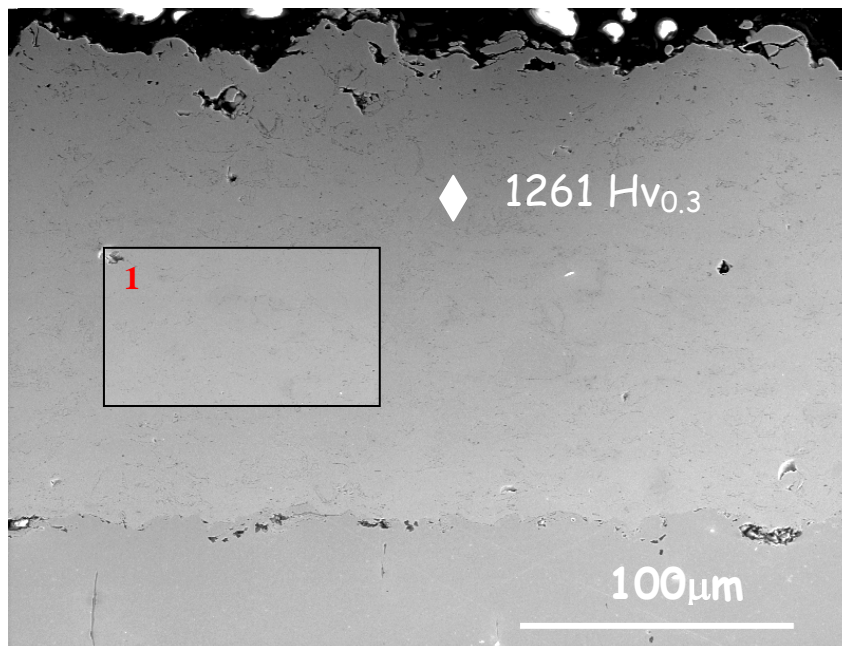
Además se puede observar como en la matriz del recubrimiento la fase que empieza a dominar es la solución de Cr en Fe, lo cual concuerda con la disminución del contenido de Cr en la matriz y el crecimiento de la capa de óxido.

En la Figura 172 se observa la diferencia de comportamiento en ganancia en peso de este recubrimiento comparado con el P92 donde se observa claramente un mejor comportamiento del mismo frente al material desnudo.



### 13.3.7 RECUBRIMIENTO AAD (SHS7170).

En la figura 173 se muestra la microestructura del recubrimiento de AAD sobre P92 recubierto por todas las caras, el cual, como podemos observar muestra una microestructura bastante homogénea, con un espesor del orden de 180  $\mu\text{m}$ , muestra un nivel de porosidad bajo, una buena uniformidad, y una gran adherencia al acero P92. Como podemos observar en este recubrimiento, y por lo que lo hace interesante para esta aplicación, es su alta dureza.



**Fig. 173: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con SHS7170 Molido recubierto por HVOF.**

#### 13.3.7.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR SHS7170 A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.

Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con el AAD (SHS7170) en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 174 a 180.

A continuación en la tablas 46 a 50, se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con el AAD sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento AAD, y el **punto 2** la capa de óxido formada, mientras que el **punto 3** es parte del material base que permanece en la capa del óxido.

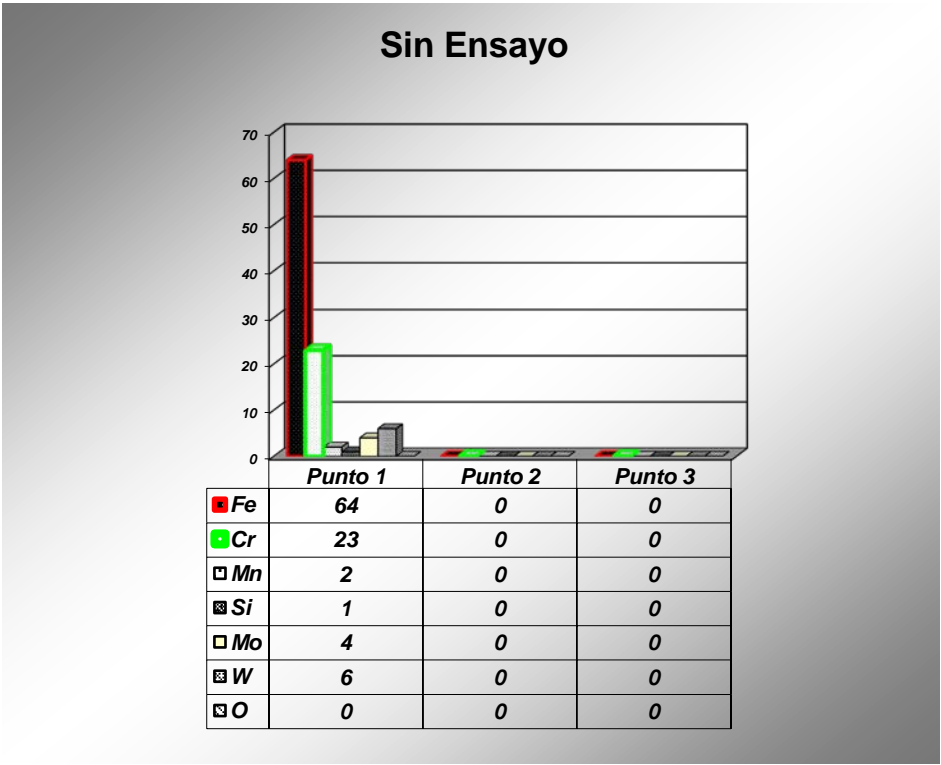


Tabla 46: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Matriz del AAD, 2. Óxido mixto, 3. Material en la zona del óxido.

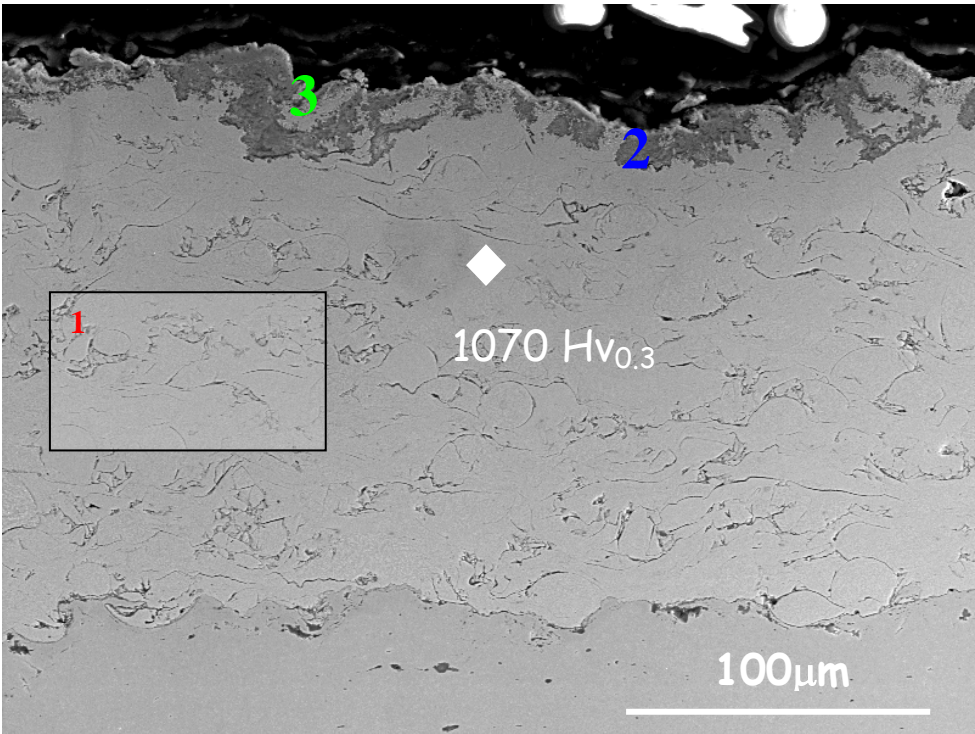


Fig. 174: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 3000 horas de ensayo.

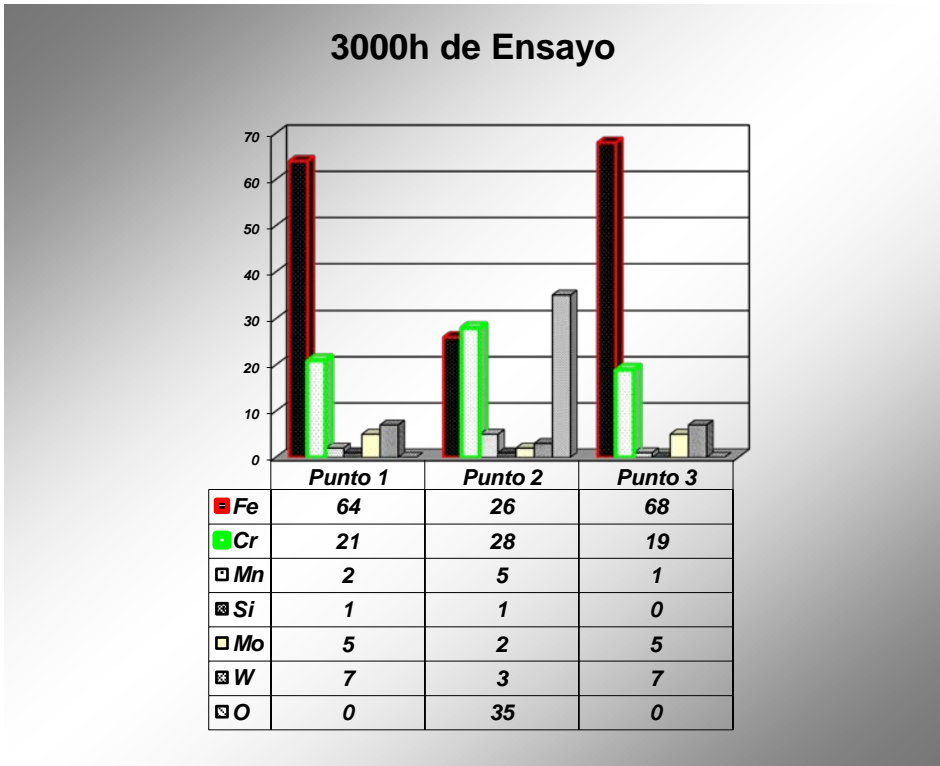
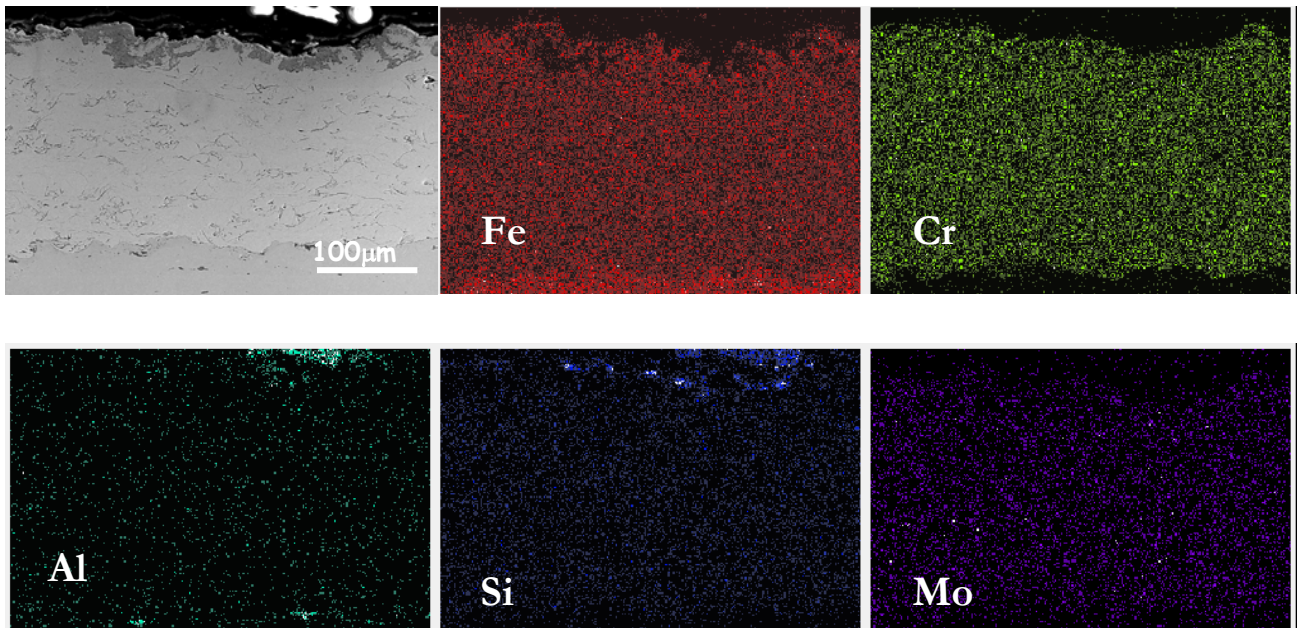
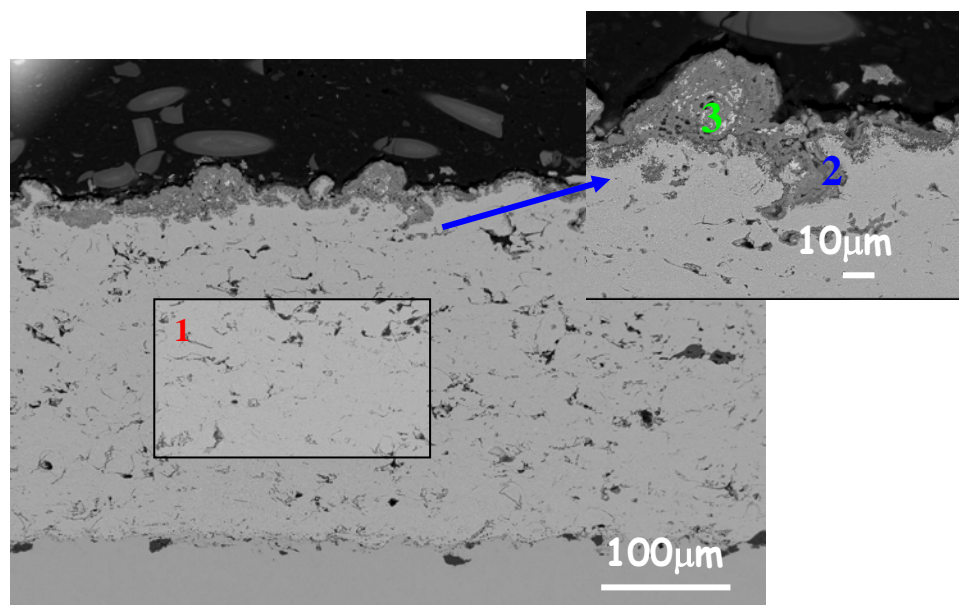


Tabla 47: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Matriz del AAD, 2. Óxido mixto, 3. Material en la zona del óxido.

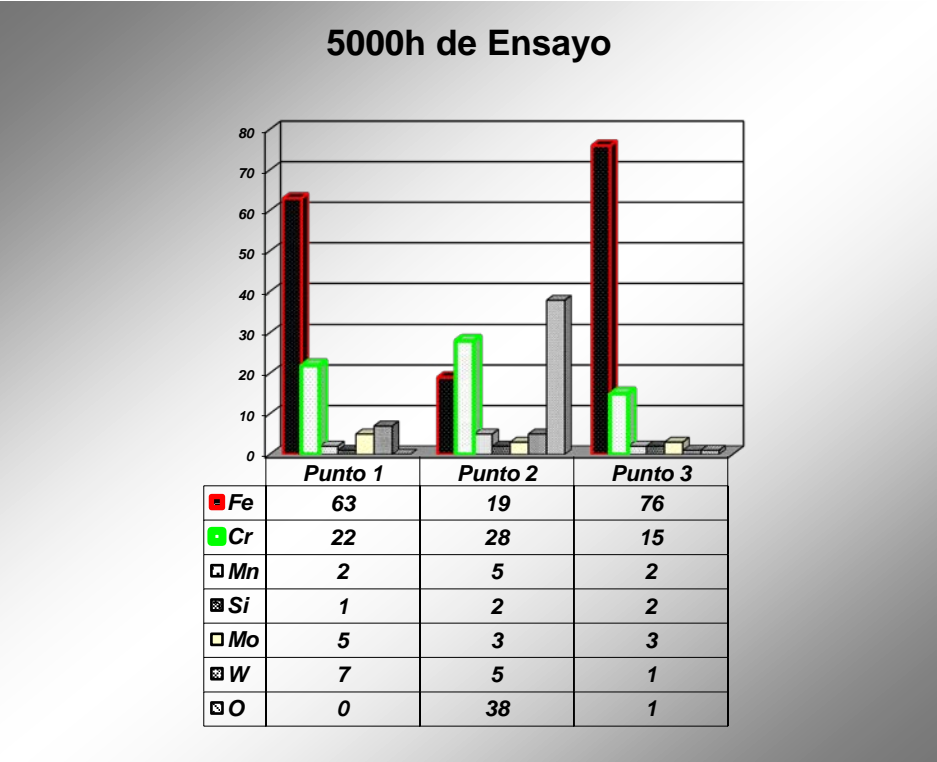


**Fig. 175: Mapa de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 3000 horas de ensayo.**

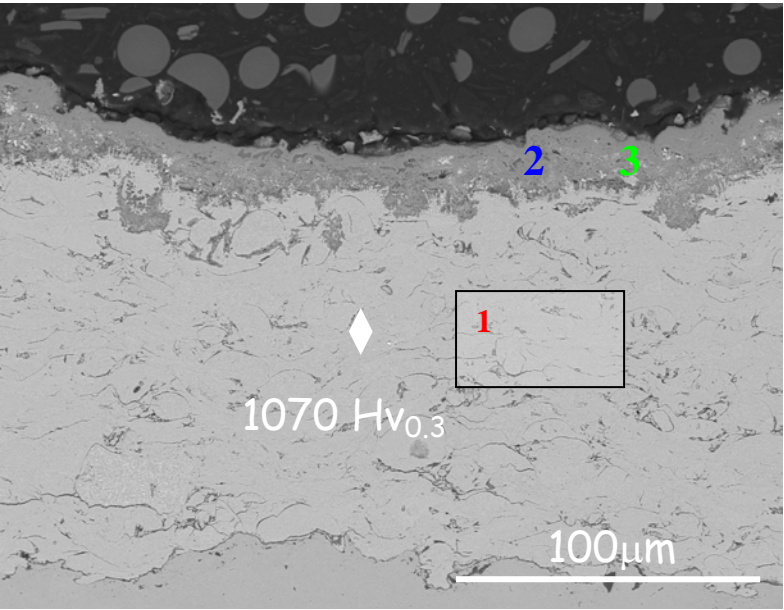


**Fig. 176: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 5000 horas de ensayo.**

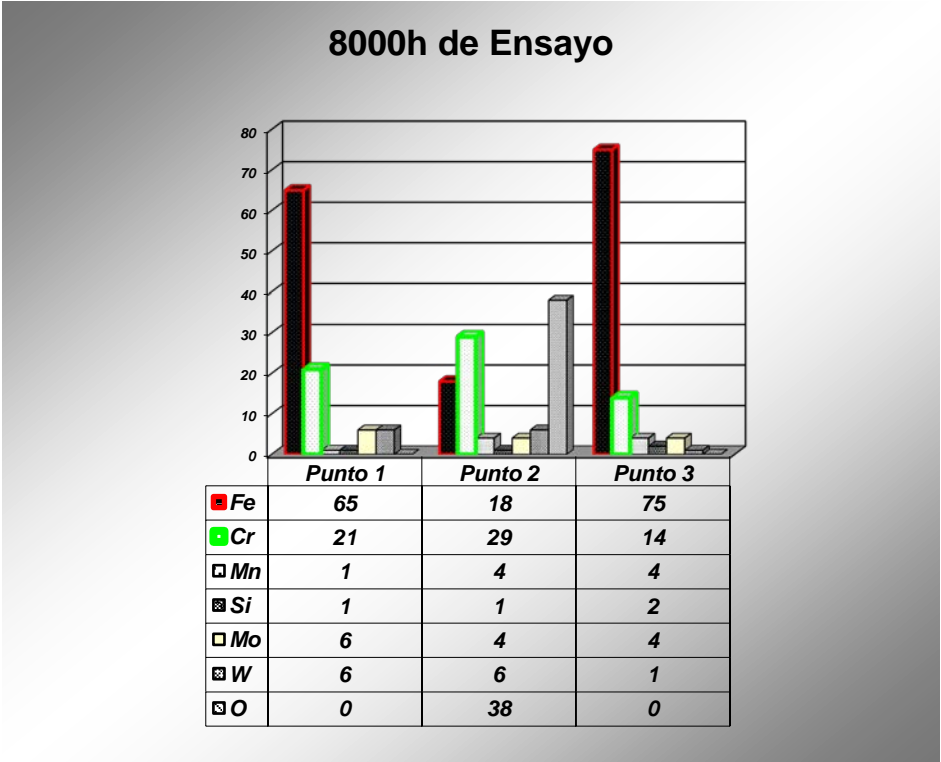




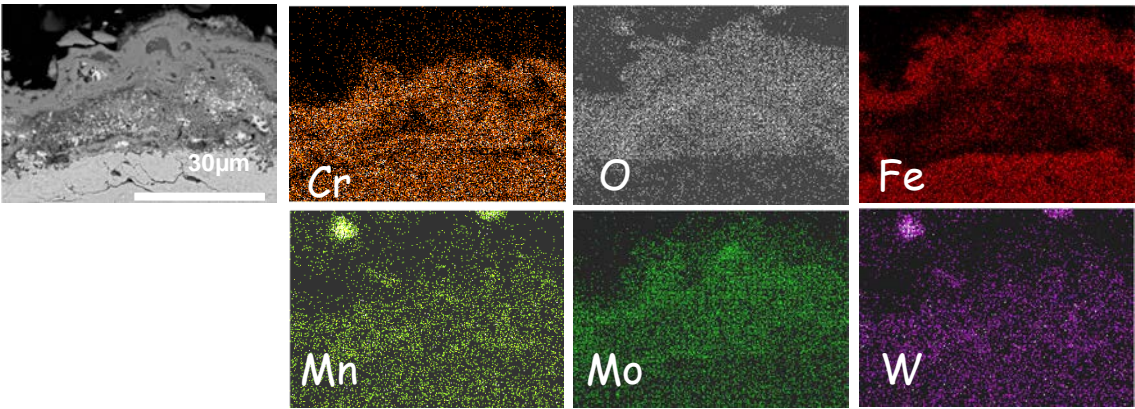
**Tabla 48: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Matriz del AAD, 2. Óxido mixto, 3. Material en la zona del óxido.**



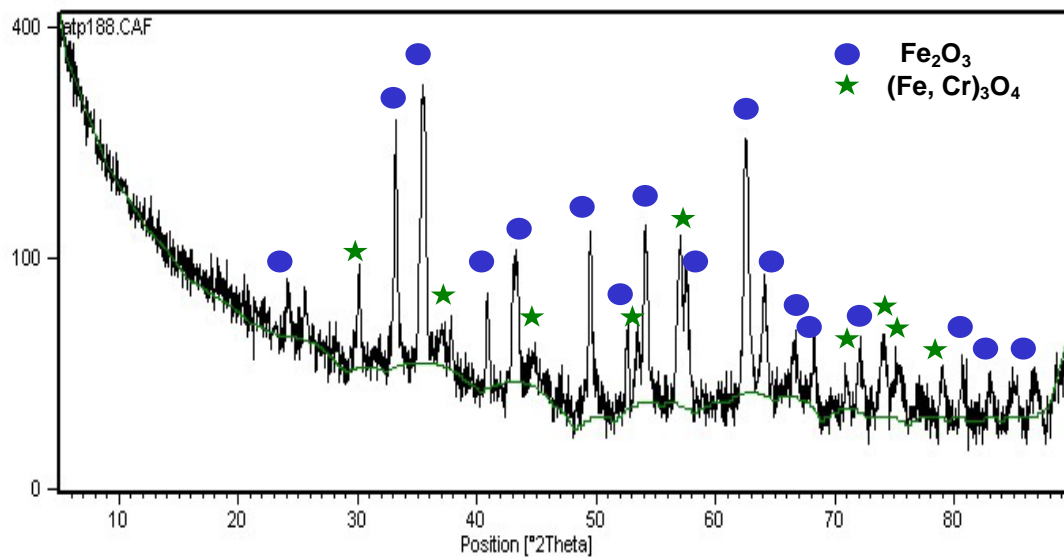
**Fig. 177: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 8000 horas de ensayo.**



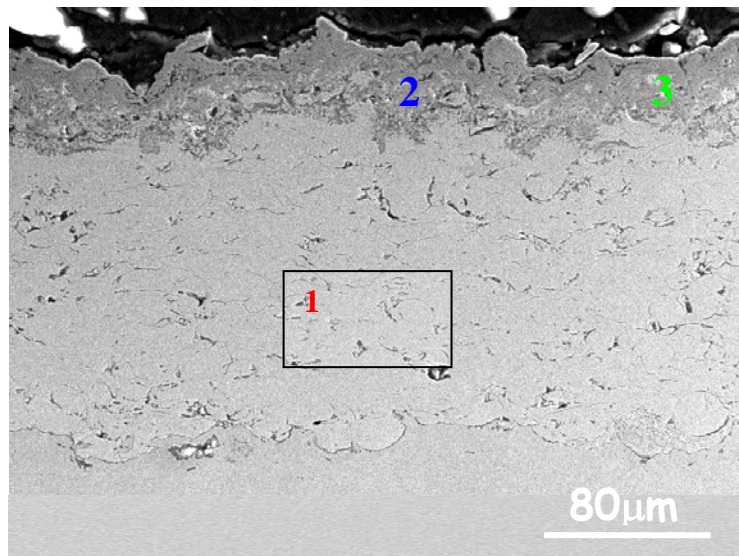
**Tabla 49: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Matriz del AAD, 2. Óxido mixto, 3. Material en la zona del óxido.**



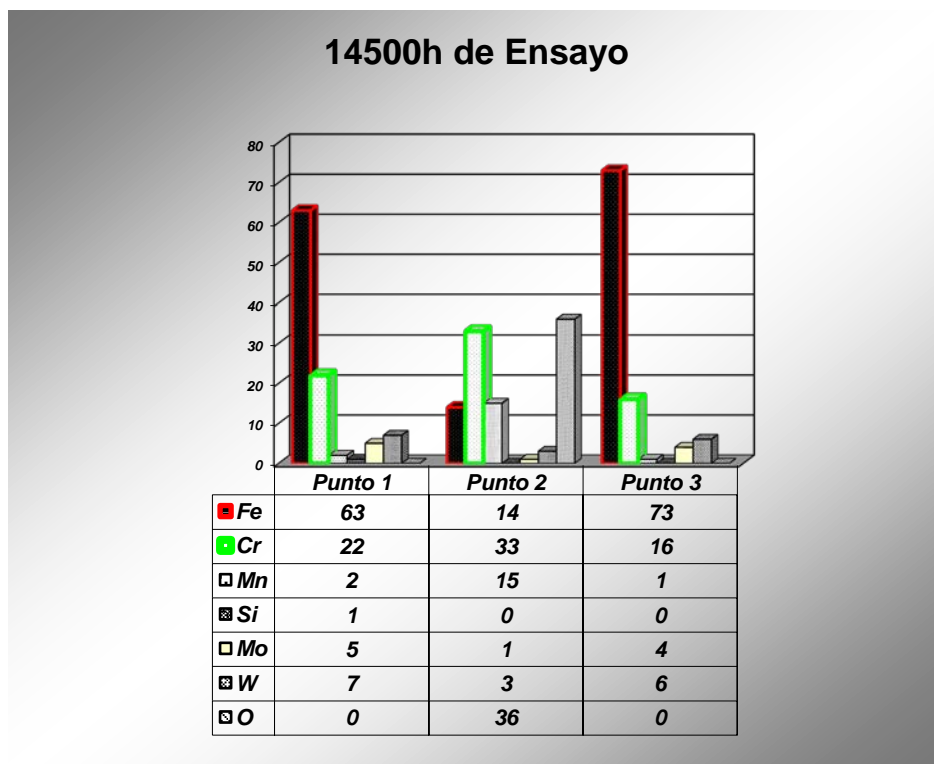
**Fig. 178: Mapa de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 8000 horas de ensayo.**



**Fig. 179: DRX de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 8000 horas de ensayo.**



**Fig. 180: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con SHS7170 recubierto por HVOF tras 14500 horas de ensayo.**

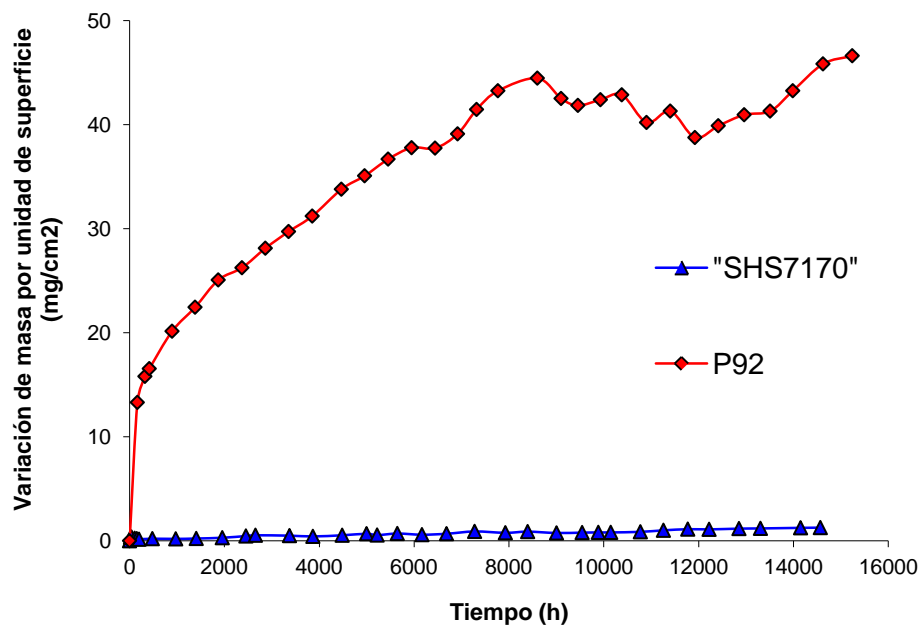


**Tabla 50: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Matriz del AAD, 2. Óxido mixto, 3. Material en la zona del óxido.**

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 181 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con AAD aplicado mediante proyección térmica.





**Fig. 181: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el AAD oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

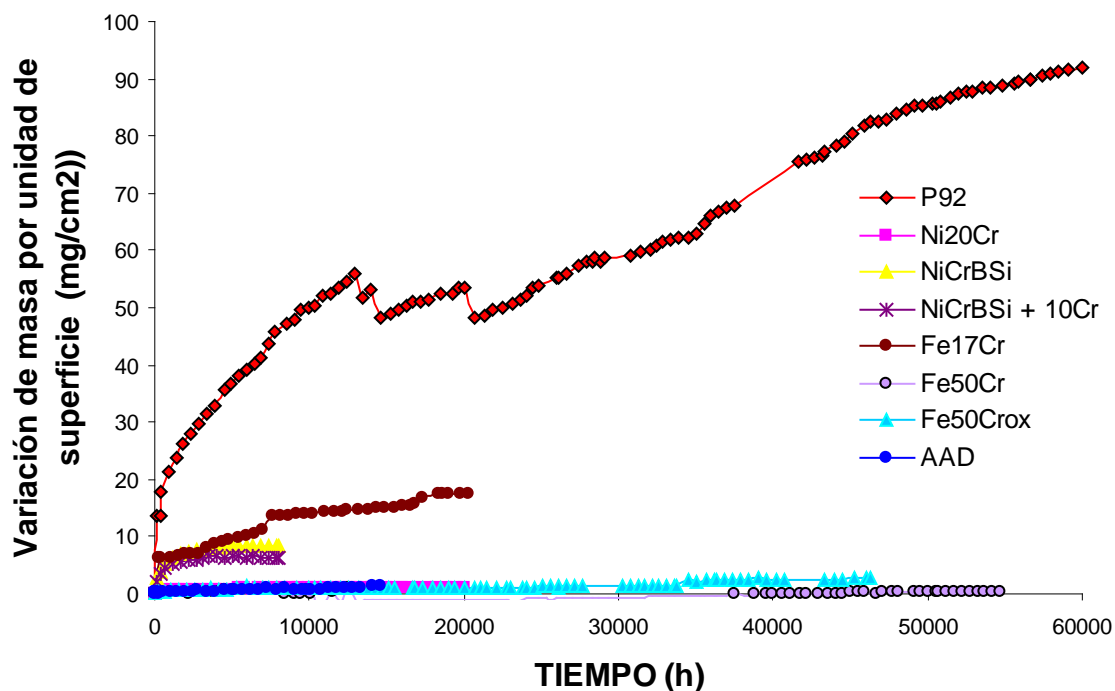
Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de AAD ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, a 0 horas de ensayo, el recubrimiento tenía una microdureza de 1261 HV0.3 que aunque ha disminuido hasta 1070 HV0.3 tras 8000 horas de ensayo, sigue siendo bastante alta, lo cual puede favorecer la resistencia a la erosión sufrida en planta.

También podemos observar como a lo largo del tiempo una pequeña capa de óxido mixto de Fe-Cr se va formando en la superficie, aun así como podemos observar en la curva de ganancia en peso de la figura 181, el recubrimiento a 14500 horas de ensayo se comporta mucho mejor que el P92 desnudo.

### 13.3.8 COMPARACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DE HVOF CON ALTO CONTENIDO EN Cr.

A continuación se muestra la gráfica comparativa referente al primer estudio de recubrimientos con alto contenido en Cr aplicados sobre el acero ferrítico-martensítico P92 sometidos a ensayo de 1000% vapor de agua a 650°C.

Hay que reseñar el supuesto peor comportamiento en la gráfica de ciertos materiales como el NiCrBSi, NiCrBSi +10Cr y Fe17Cr, debido a que en estos materiales, solo se recubrió sus dos caras, dejando los cantos sin recubrir, estos cantos desnudos propiciaron ese aumento de peso al oxidarse más rápidamente.



**Fig. 182: Curvas gravimétricas comparando el P92 con los recubrimientos de alto contenido en Cr oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

En la gráfica se puede observar claramente el mejor comportamiento de todos los recubrimientos ensayados comparados con el material sin recubrir llegando en algunos casos hasta las 50000 horas de ensayo.

El ligero mejor comportamiento en general del material con mayor cantidad de Cr, el Fe50%Cr frente al recubrimiento con alto contenido en Ni, Ni20%Cr, le posicionan como un gran candidato debido al bajo coste del mismo. Incluso el mismo recubrimiento, preoxidado en el proceso de deposición, se comporta al menos de igual manera que el de alto contenido e Ni.

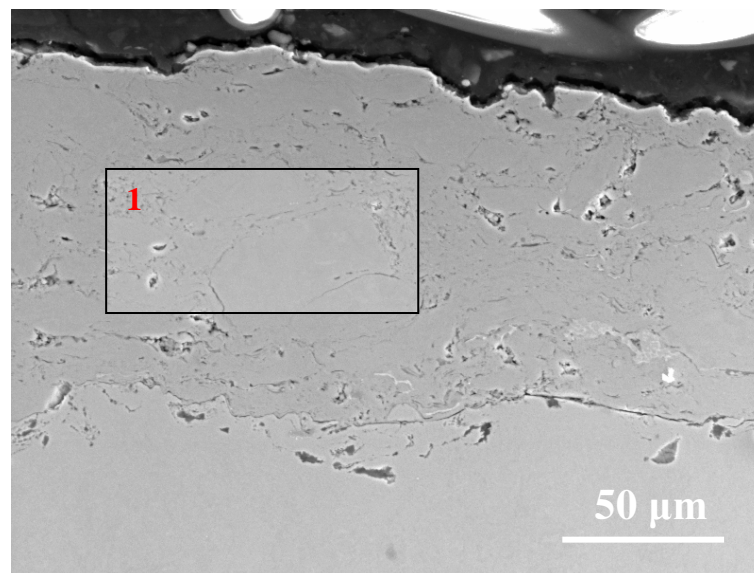
Por otro lado el comportamiento del Fe17%Cr es ligeramente peor al del 50%, aún así y considerando que este caso los cantos no estaban recubiertos, al menos hasta las 20.000 horas de ensayo, se presenta como otro gran candidato.

Sorprendentemente, los recubrimientos de NiCrBSi, aún comportándose mejor que el material desnudo y sin una ganancia en peso preocupante, viendo las micrografías se observa claramente cómo va creciendo la capa de óxido, esta capa de óxido más frágil, supuestamente, tenderá a desprenderse tarde o temprano desprotegiendo el material base, además este óxido podría ser muy erosivo si al desprenderse, entrara en el flujo de alta presión del vapor.

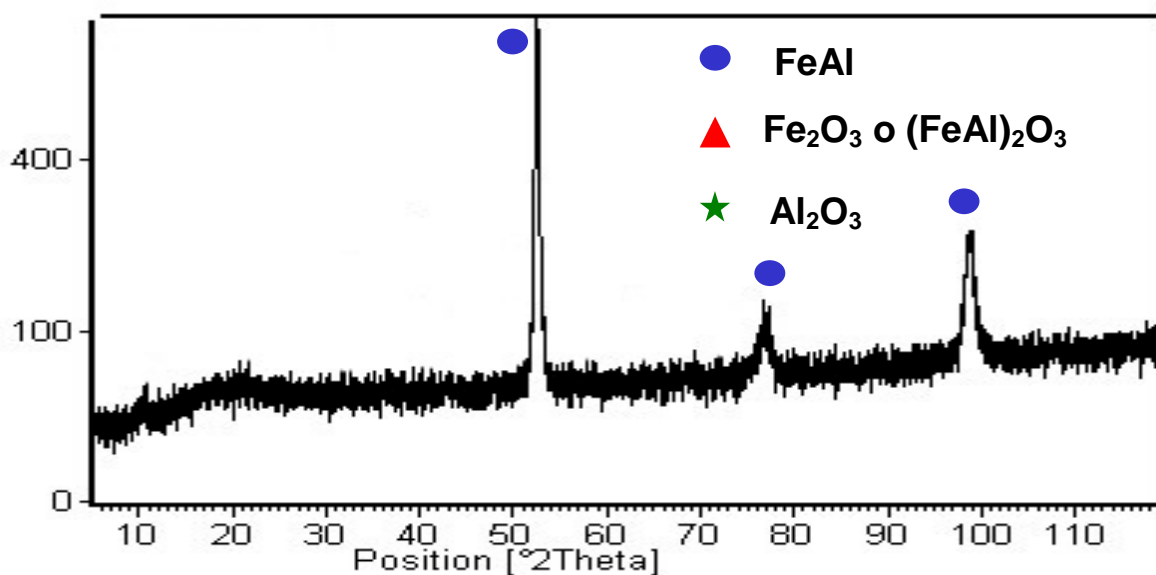
Por otro lado observamos también el buen comportamiento del acero de alta dureza, AAD con un contenido en Cr del 20% que junto a la presencia de varios aleantes tales como Mo, B, Mn, etc., no solo le confiere un gran protección frente a la oxidación, sino que también por su estructura le confiere un gran dureza, siendo por tanto candidato para depositarlo en zonas que sean susceptibles de erosionarse y oxidarse a la vez.

### 13.3.9 RECUBRIMIENTO Fe16Al Osprey

En la figura 183 se muestra la microestructura del recubrimiento de Fe16Al Osprey, el cual, como podemos observar muestra una microestructura bastante homogénea compuesta por el intermetálico FeAl como se ve en el DRX de la figura 184. Este recubrimiento no presenta las grietas típicas vistas en los slurries de Aluminio producidas por la fragilidad de la fase intermetálica rica en Al y debidas a los diferentes coeficientes de expansión térmica, con el sustrato. El recubrimiento Fe16Al con un espesor del orden de 90  $\mu\text{m}$ , muestra un nivel de porosidad alto principalmente concentrado en los límites de grano de las partículas que no han llegado a fundirse adecuadamente, presenta una buena uniformidad y una gran adherencia con el acero P92.



**Fig. 183: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF.**



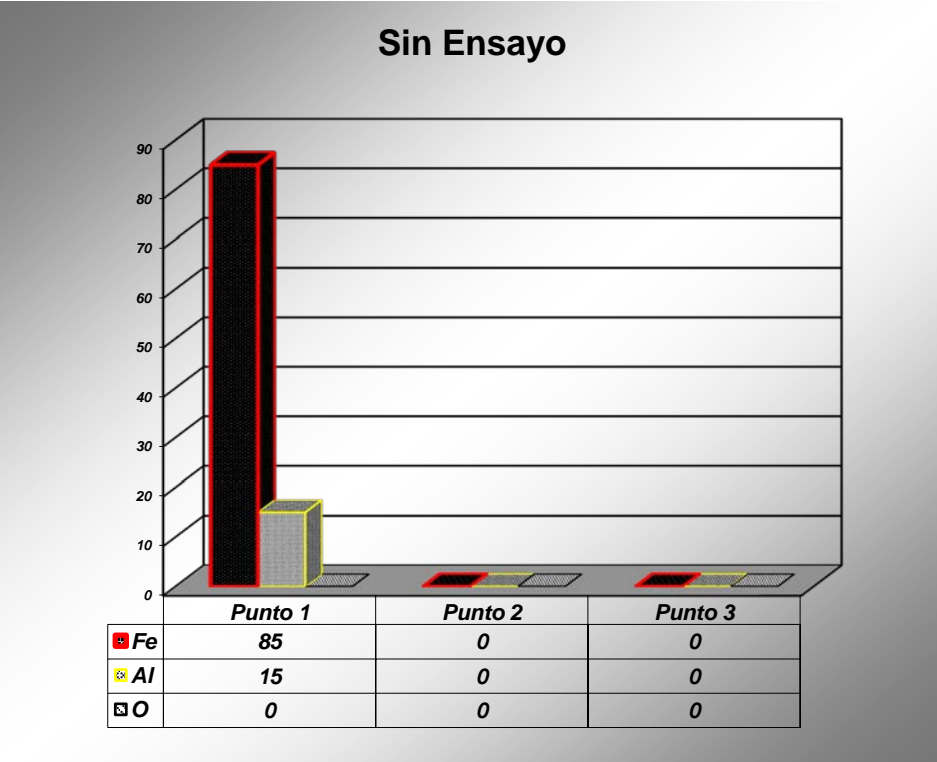
**Fig. 184: DRX de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF.**

#### **13.3.9.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR Fe16Al Osprey A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

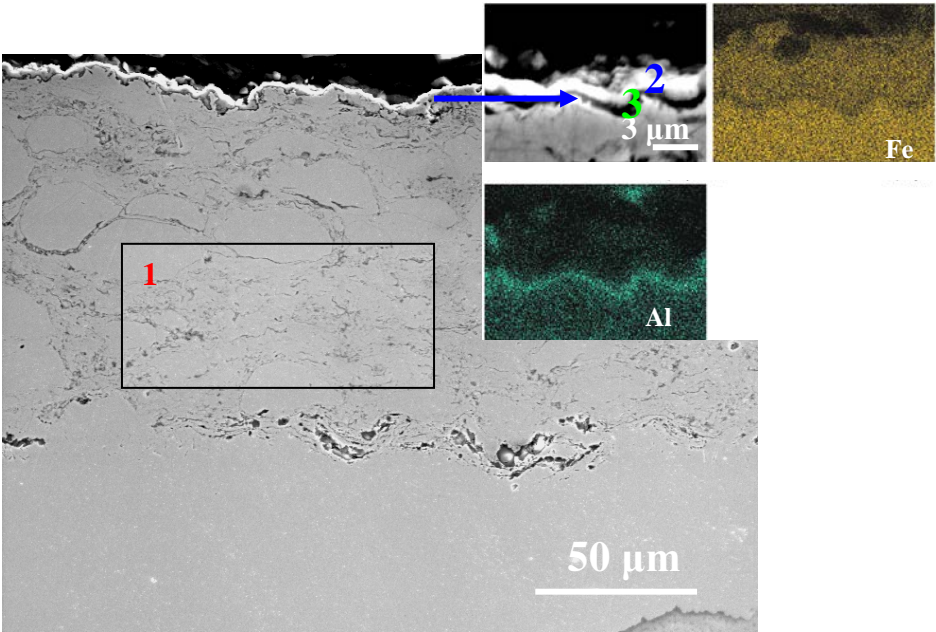
Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con Fe16Al Osprey en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 185 a 192:

A continuación en la tablas 51 a 54 se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con el Fe16%Al sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

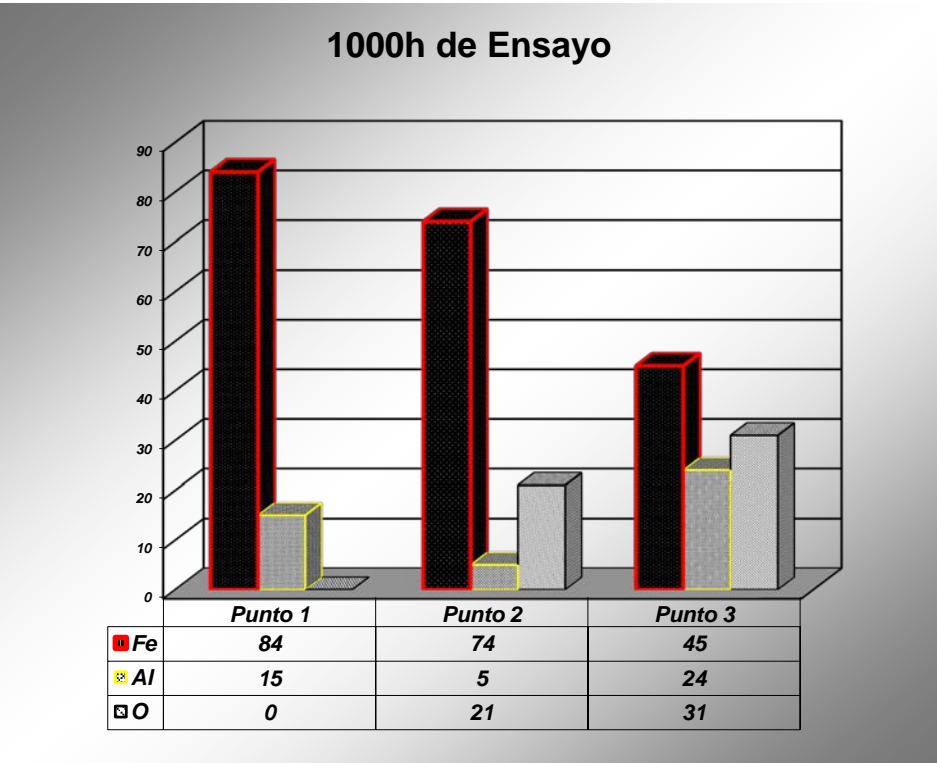
En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento Fe16Al, y el **punto 2** y **3** la capa de óxido formada.



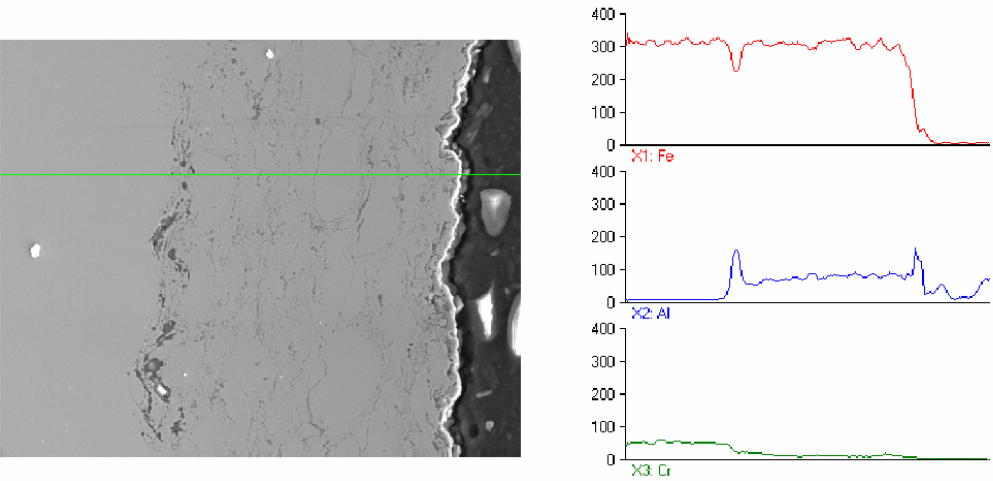
**Tabla 51: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe16Al, 2,3. Óxido formado.**



**Fig. 185: Sección Transversal y Mapa de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF tras 1000 horas de ensayo.**

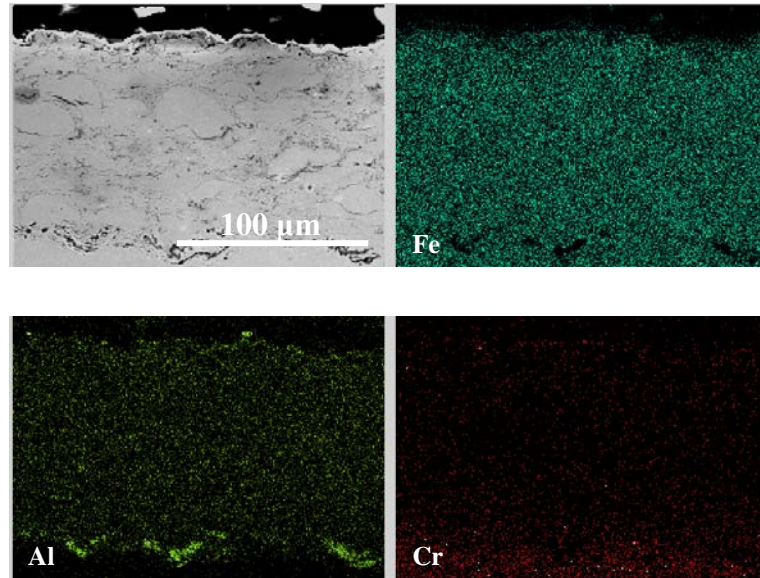


**Tabla 52: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe16Al, 2,3. Óxido formado.**

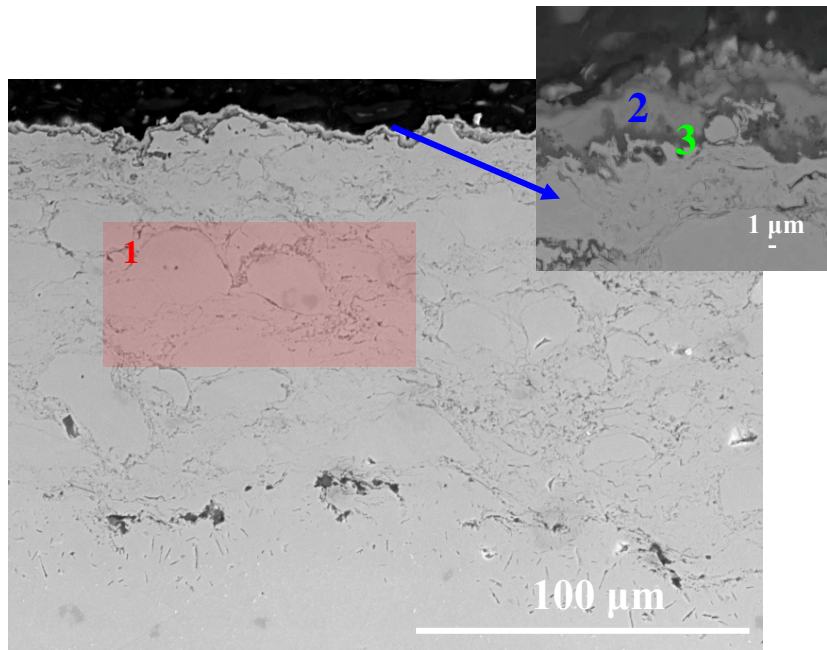


**Fig. 186: Barrido en línea de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF tras 1000 horas de ensayo.**



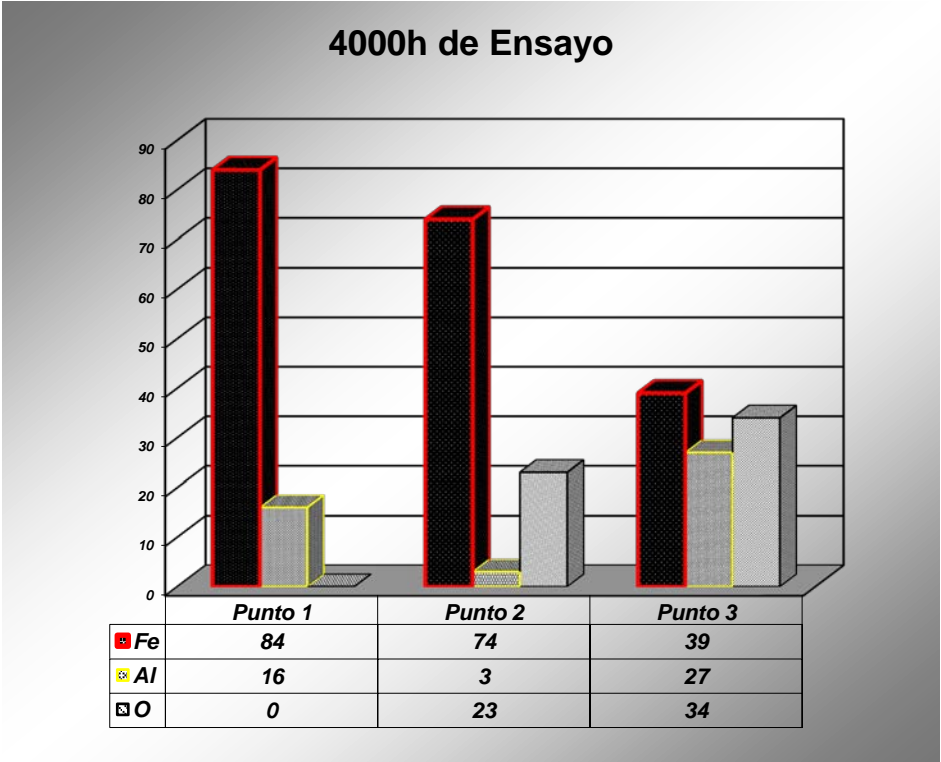


**Fig. 187: Mapa de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF tras 1000 horas de ensayo.**

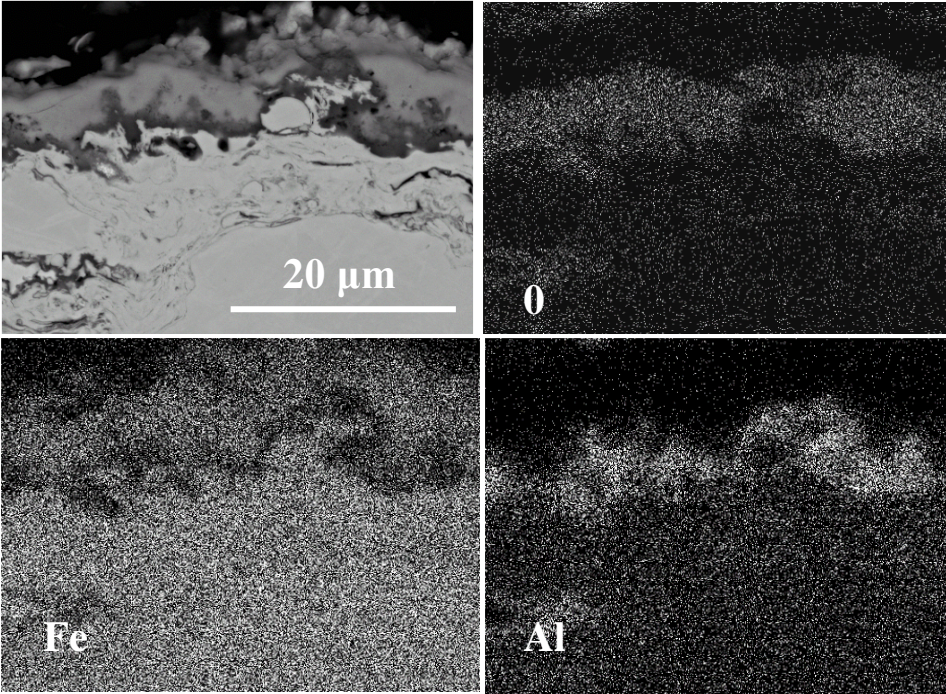


**Fig. 188: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF tras 4000 horas de ensayo.**

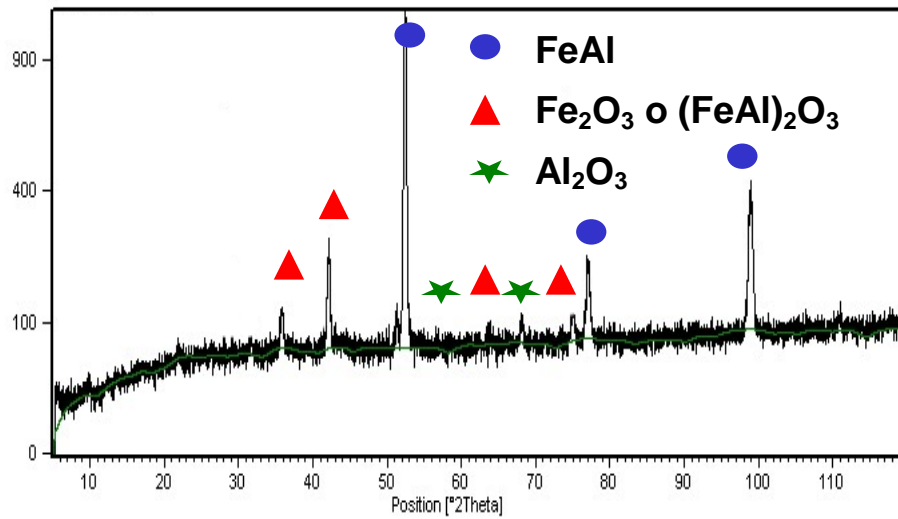




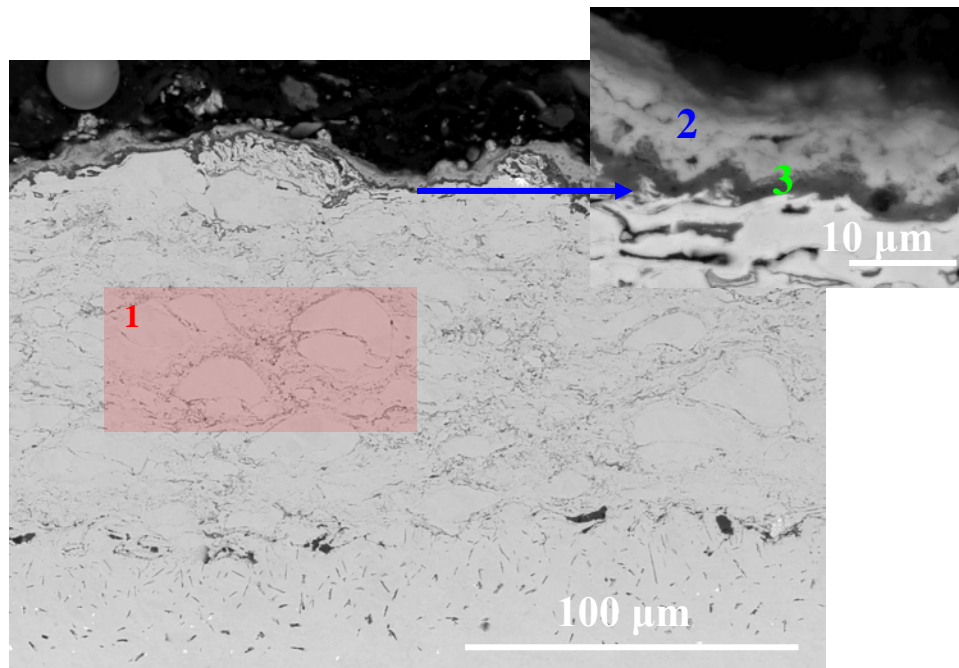
**Tabla 53: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe16Al, 2,3. Óxido formado.**



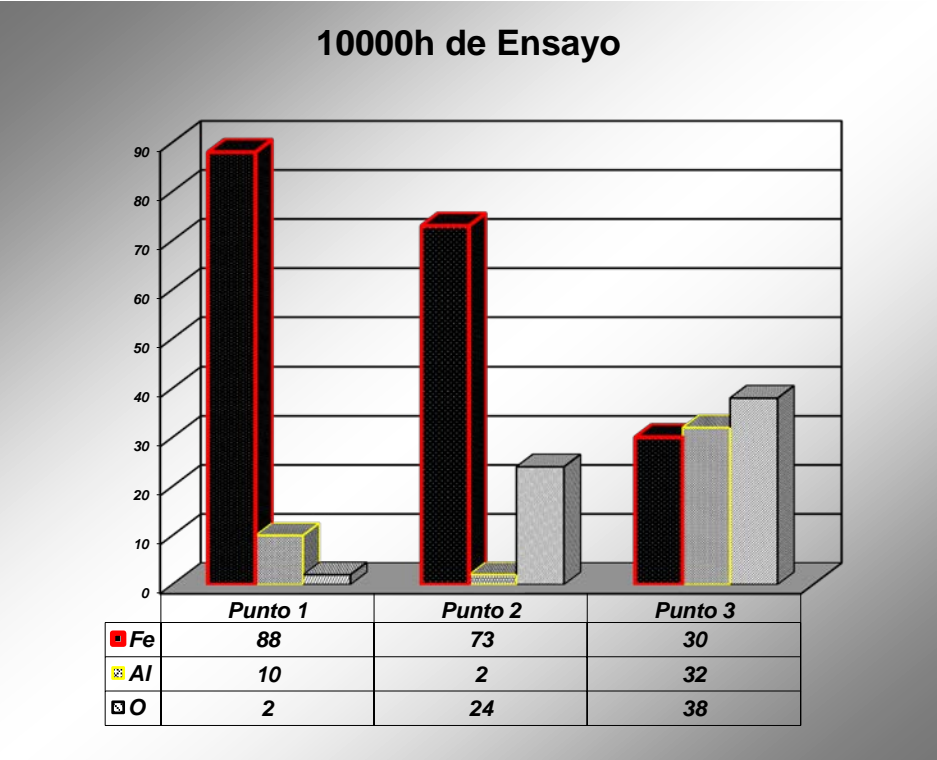
**Fig. 189: Mapa de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF tras 4000 horas de ensayo.**



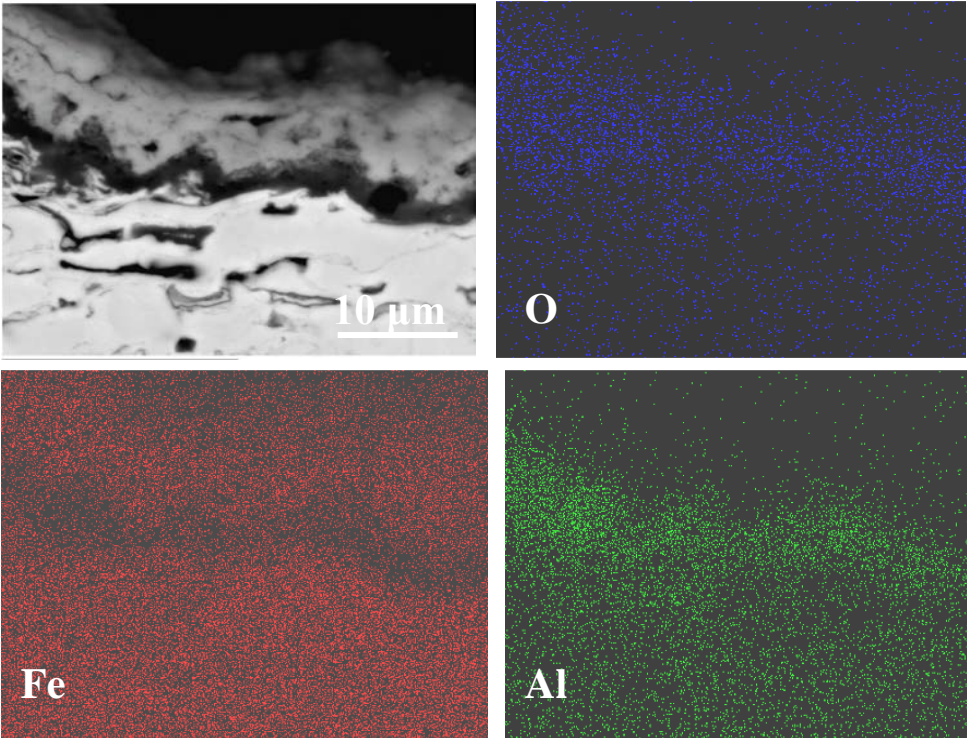
**Fig. 190: DRX de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey por HVOF tras 4000 horas de ensayo.**



**Fig. 191: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey por HVOF tras 10000 horas de ensayo.**



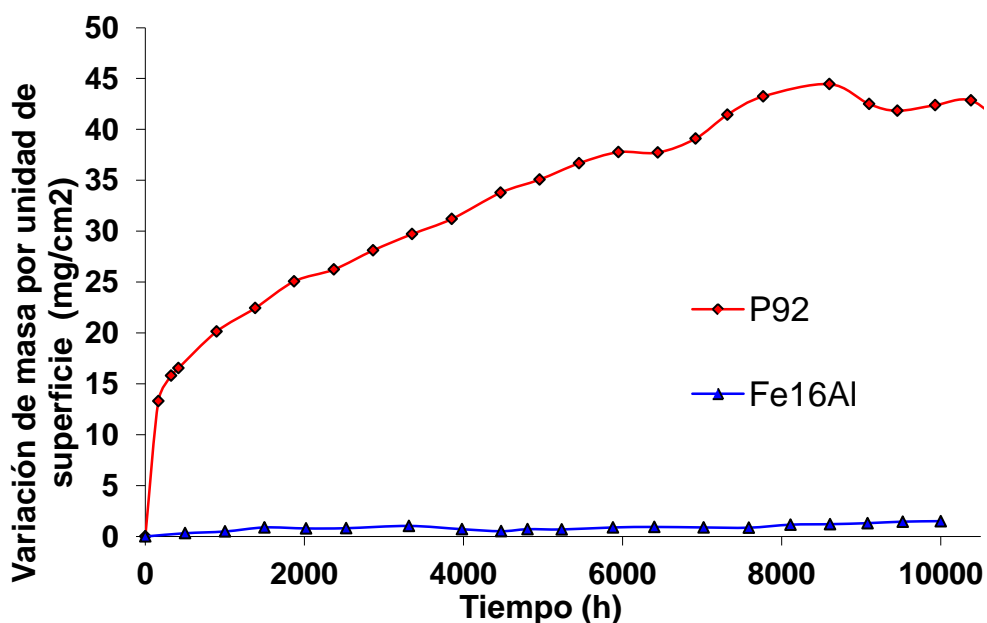
**Tabla 54:** Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. Fe16Al, 2,3. Óxido formado.



**Fig. 192:** Mapa detalle del óxido de un acero P92 recubierto con Fe16Al Osprey recubierto por HVOF tras 10000 horas de ensayo.

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 193 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con Fe16%Al aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 193: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el Fe16%Al oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de Fe16Al ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, Como podemos observar en los distintos análisis de difracción de rayos x, la fase mayoritaria de la matriz del recubrimiento está compuesta por  $\beta$ -FeAl. Aunque el recubrimiento contiene una gran porosidad concentrada en los límites de grano, como podemos observar en la curva de ganancia en peso comparada con el material base desnudo P92, presenta una gran resistencia a la oxidación al menos hasta 10.000 horas de ensayo donde

continúa siendo la fase  $\beta$ -FeAl la mayoritaria aunque ahora aparece cubierta por dos capas protectoras delgadas, una primera rica en aluminio y otra superior rica en Fe. Tras los análisis de DRX con picos de baja intensidad junto con la ayuda de los distintos Mapas, posiblemente la capa más delgada rica en aluminio de color más oscuro este formada por  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que la capa superior este formada  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con parte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  el cual es soluble en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [13]. A pesar que a  $650^\circ\text{C}$  se considera una temperatura baja para la formación de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como ya vimos en los recubrimientos slurry de Aluminio tras 10.000 horas de ensayo, también se forma esta fase.

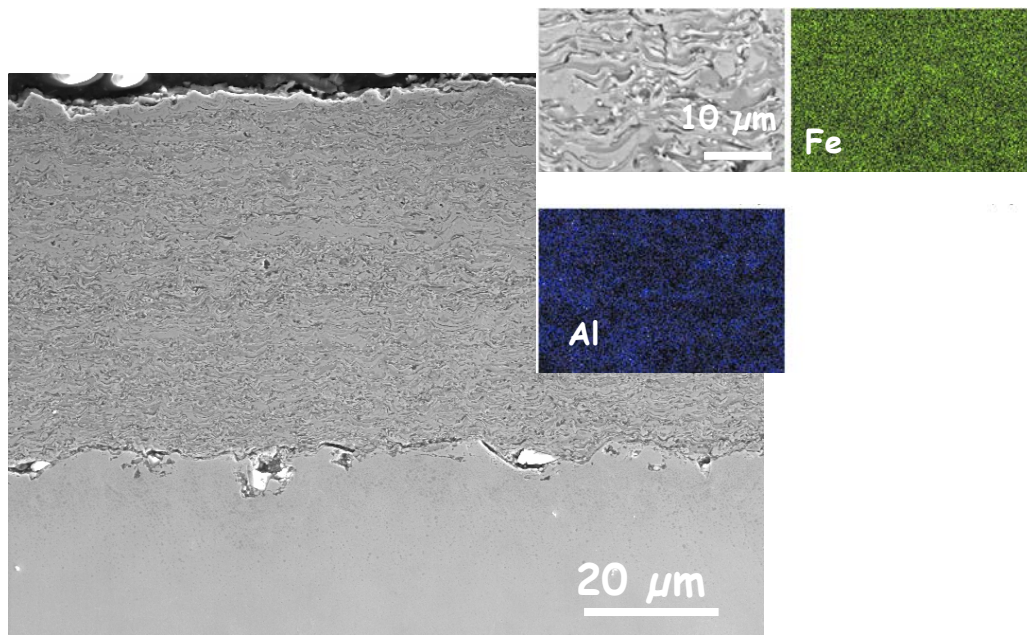
Tras 4000 horas de ensayo, observamos como la capa de óxido ha crecido hasta aproximadamente  $10\text{ }\mu\text{m}$ , pero como podemos observar a 10.000 horas y tras no observar una pérdida considerable de aluminio debajo de la misma, este óxido parece ser bastante estable al menos hasta 10.000 horas.

Un aspecto importante y que lo diferencia del recubrimiento desarrollado por Slurry, es que no se observa una interdifusión con el sustrato propio de uno de los mecanismos de degradación del recubrimiento de Aluminio, al perder aluminio en forma de nitruros en dirección al sustrato.

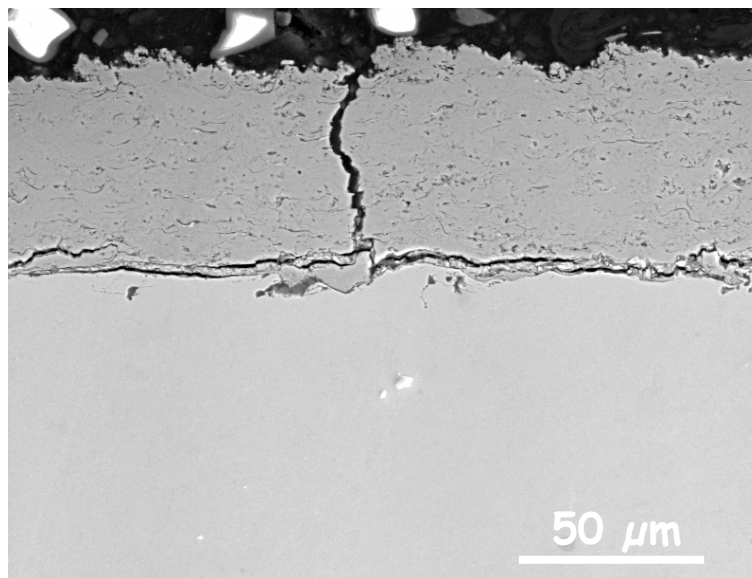
En la figura 193 se ve claramente en la curva de ganancia en peso, como el recubrimiento Fe16Al a 10.000 horas de ensayo se comporta mucho mejor que el P92 desnudo.

Tras el resultado tan satisfactorio que se obtuvo con este recubrimiento, se buscó añadirle más aluminio al mismo para alargar el tiempo de vida de mantenimiento de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formada. Se proyectó un recubrimiento de Fe32%Al obteniéndose una microestructura mostrada en las figuras 194,195 y 196. Donde se observa con ayuda del mapa, una estructura homogénea y uniforme, aunque debido a la fragilidad de la fase como ocurría en el caso de los slurries de Aluminio, aparecen multitud de grietas producidas por la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre la fase intermetálica rica en aluminio (FeAl) y el material base en el enfriamiento del material tras ser depositado, dando lugar a zonas de accesibilidad al oxígeno para llegar al material.

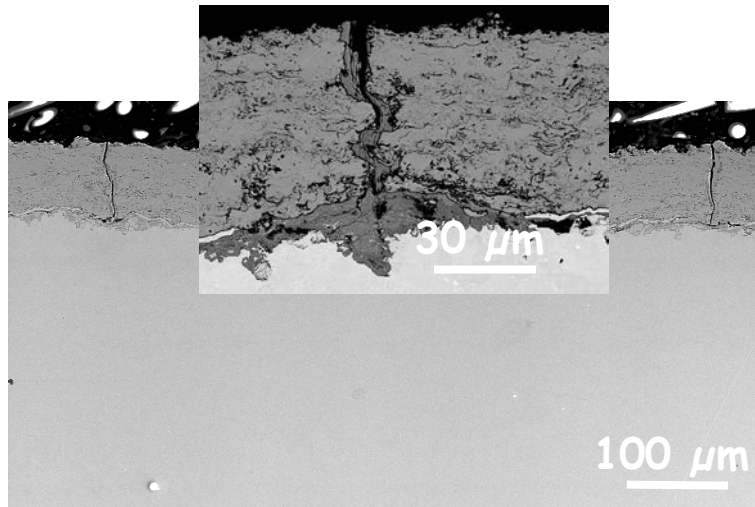




**Fig. 194: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con Fe32%Al por HVOF.**



**Fig. 195: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con Fe32%Al por HVOF.**

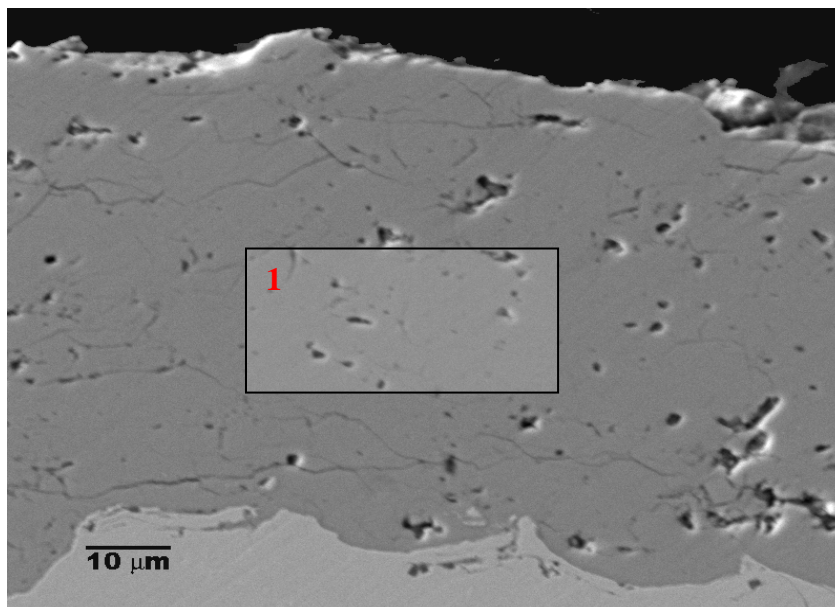


**Fig. 196: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con Fe<sub>32.5</sub>Al recubierto por HVOF tras 3000 horas de ensayo.**

Como podemos ver en la figura 196, a las 3000 horas de ensayo ya se observa ataque a través de la grieta en el sustrato formada por un óxido mixto de Fe-Al, el iría poco a poco levantando la capa hasta desprenderla, por tanto se sacó del ensayo viendo que el recubrimiento no iba a lograr las expectativas.

#### **13.3.10 RECUBRIMIENTO AlFeCoCr**

En la figura 197 se muestra la microestructura del recubrimiento cuasicristalino AlFeCoCr, el cual estaba pensado como recubrimiento alternativa debido a su baja conductividad térmica del orden de (2.3 W/m<sup>2</sup>K), a sustituir a los tradicionales empleados como barrera térmica, como es el caso de la zirconia estabilizada con itria. Como podemos observar en la microestructura, se observa una capa de unas 80 μm homogénea, uniforme y con cierto grado de porosidad. Resalta las numerosas microgrietas debido a la fragilidad del mismo.



**Fig. 197 Sección Transversal de un acero P92 recubierto con AlFeCoCr recubierto por HVOF.**

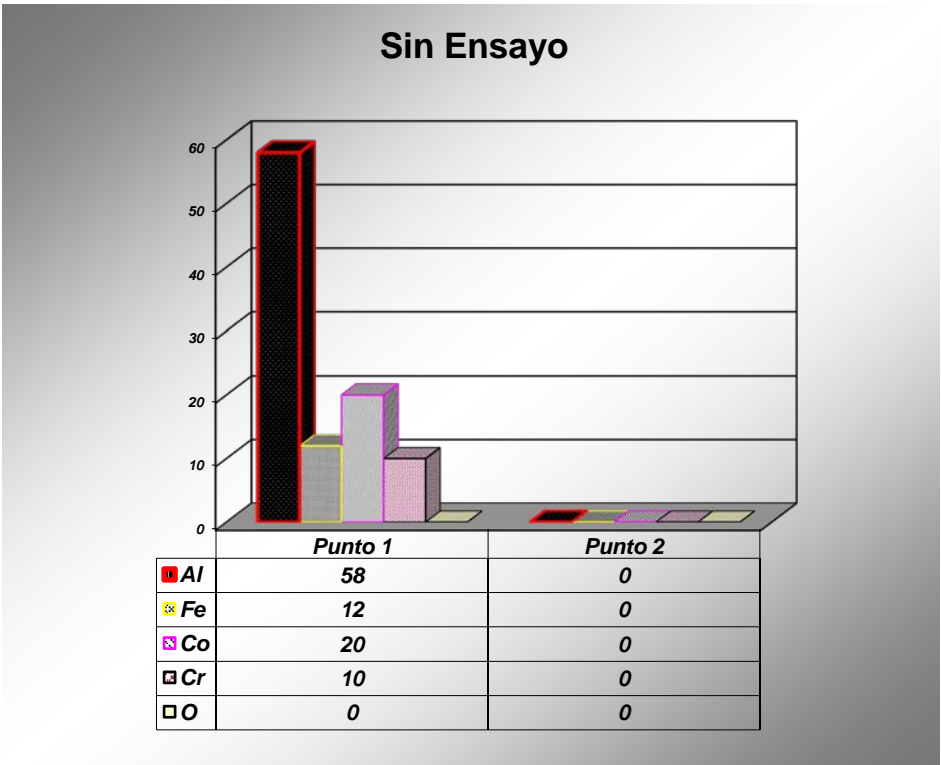
#### **13.3.10.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR AlFeCoCr A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con AlFeCoCr en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 198 a 200:

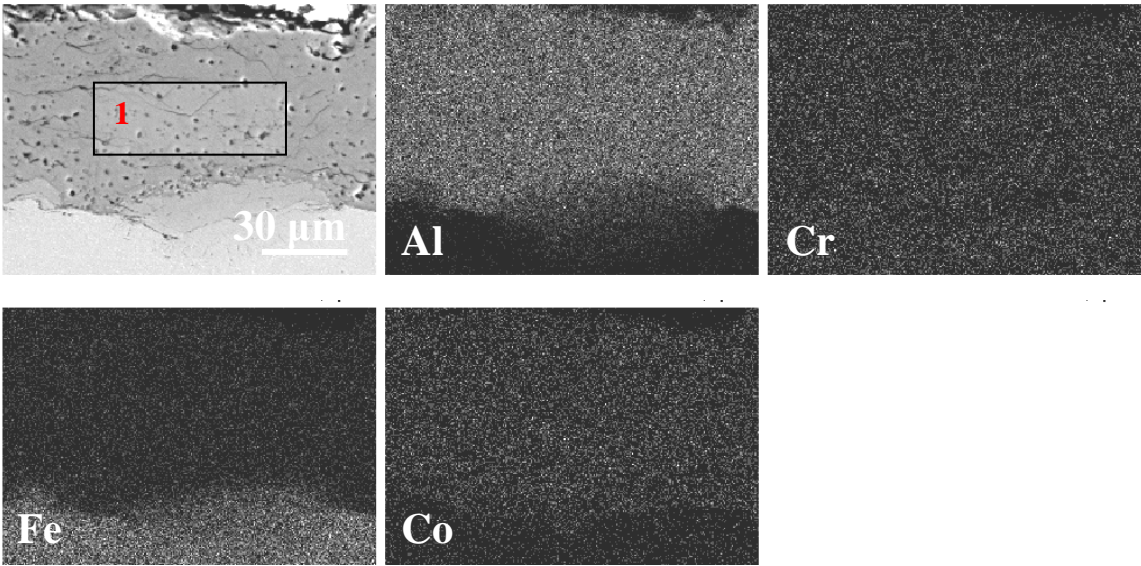
A continuación en la tablas 53 a 55 se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con el AlFeCoCr sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento AlFeCoCr, que con el paso de las horas y debido probablemente al movimiento del Al, se convierte en dos capas, una interior y rica en Fe correspondiente con el **punto 2**, y otra exterior correspondiente con el **punto 3** formada por un intermetálico FeAl.

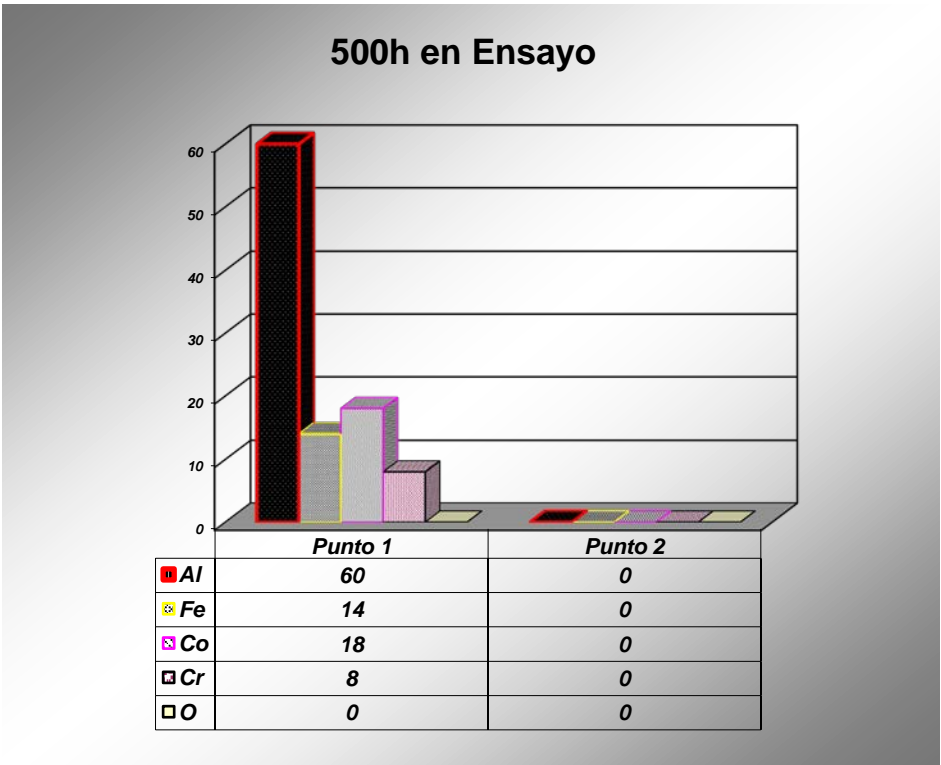




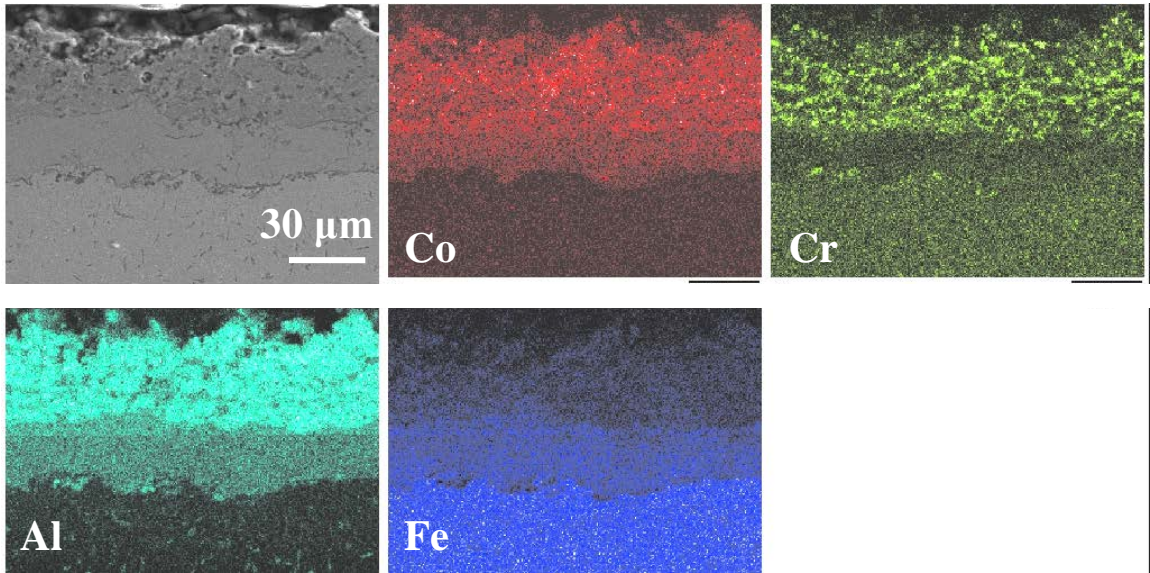
**Tabla 53: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. AlFeCoCr, 2. Fase rica en Fe 3. Intermetálico FeAl.**



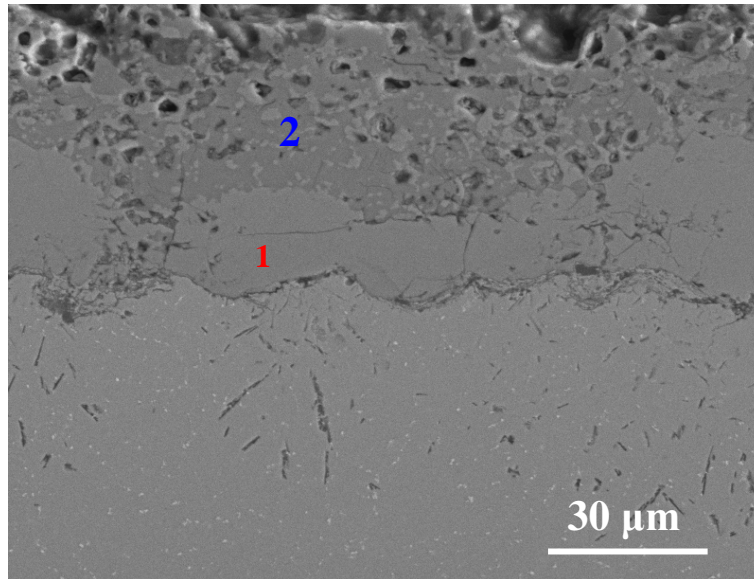
**Fig. 198: Mapa de un acero P92 recubierto con AlFeCoCr por HVOF tras 500 horas de ensayo.**



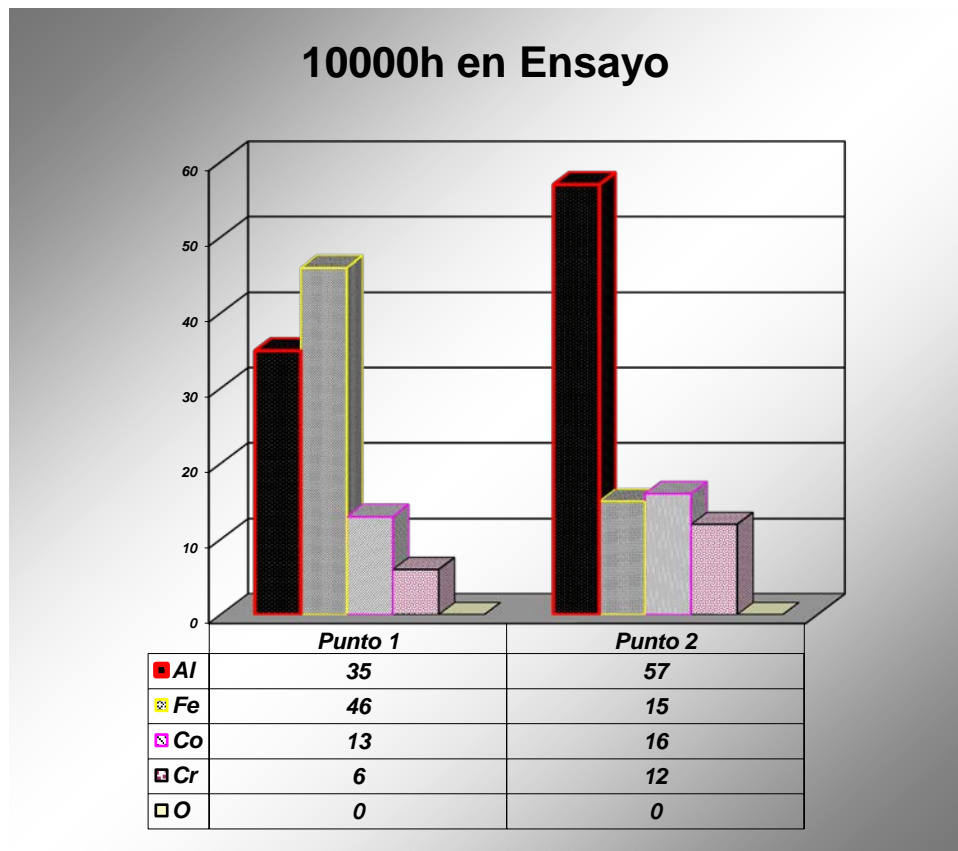
**Tabla 54: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. AlFeCoCr, 2. Fase rica en Fe 3. Intermetálico FeAl.**



**Fig. 199: Mapa de un acero P92 recubierto con AlFeCoCr recubierto por HVOF tras 10000 horas de ensayo.**



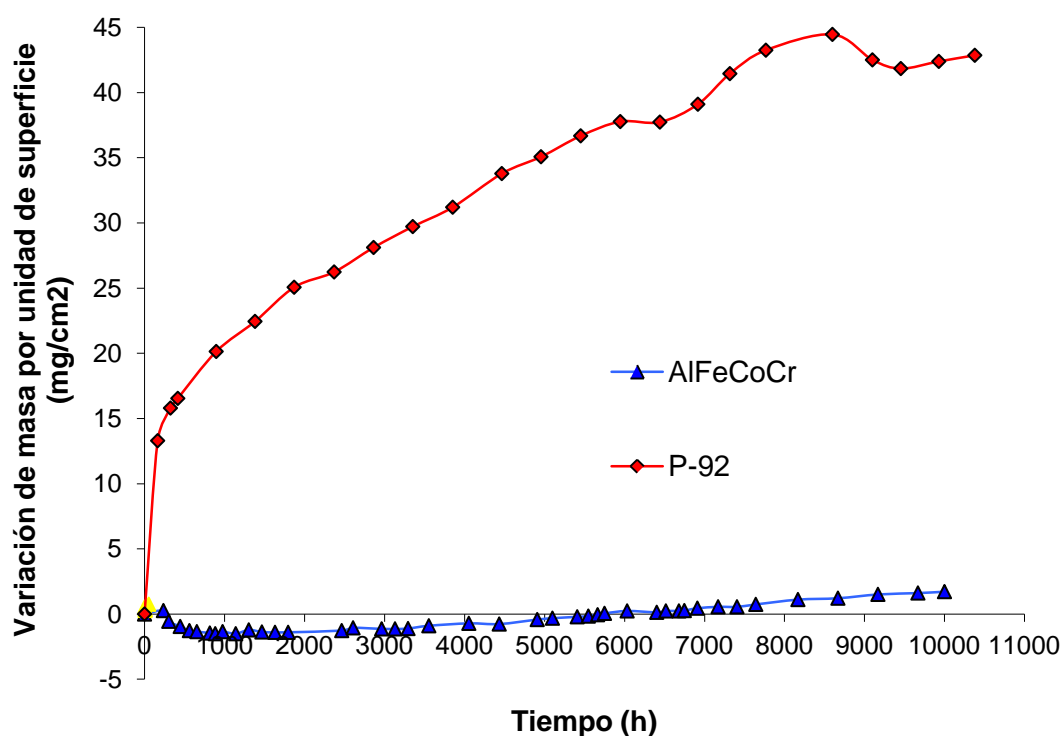
**Fig. 200: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con AlFeCoCr recubierto por HVOF tras 10000 horas de ensayo.**



**Tabla 55: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1. AlFeCoCr, 2. Fase rica en Fe 3. Intermetálico FeAl.**

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 201 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con AlFeCoCr aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 201: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el AlFeCoCr oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

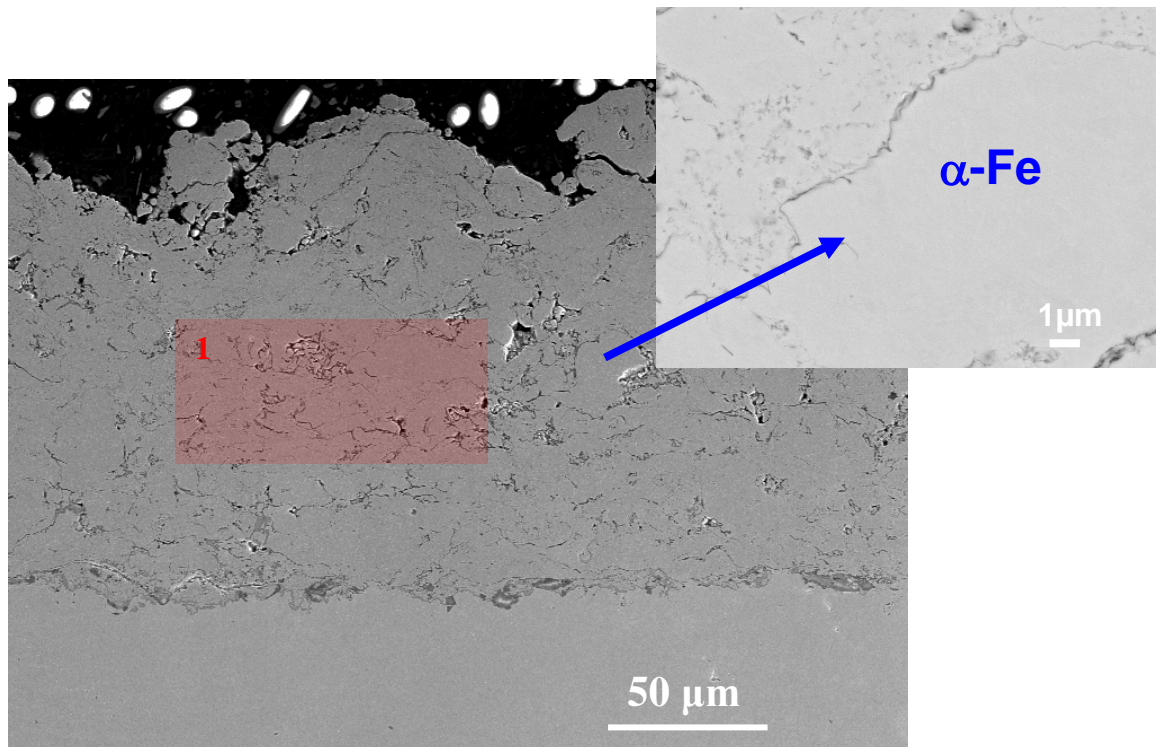
Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de AlFeCoCr ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, tras 10000 horas de ensayo se observa como al contrario que ocurría con el recubrimiento de Fe16Al depositado por proyección térmica y sí que se formaba en el recubrimiento del slurry de Al, se produce una interdifusión del aluminio hacia el sustrato formando nitruros metálicos en forma de aguja. Esta pérdida de aluminio por difusión da lugar a que se forme una capa en la entrecara del sustrato rica en Fe y una superior a esta formada por una intermetalico FeAl con porosidad kinkerdall presente entre ellas.



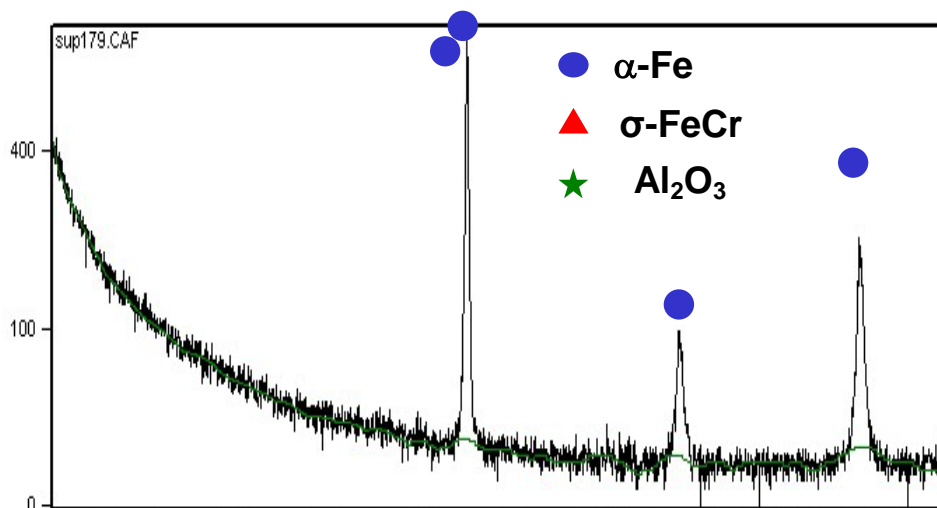
Aun Así como podemos observar en la curva de ganancia en peso por unidad de superficie de la figura 201. Vemos como el recubrimiento cuasicristalino se comporta mejor que el material desnudo al menos hasta 10.000 horas de ensayo a 650°C en atmósfera de Vapor de agua al 100%. En esta gráfica podemos observar una ligera pérdida de peso inicialmente debida a que el recubrimiento solo está dispuesto en las dos caras, mientras que los cantos se pintaron con slurry de Al para abaratar gastos. Este Aluminio genera un “bisque” o pintura sin difundir que se va desprendiendo poco a poco.

### 13.3.11 RECUBRIMIENTO FeCrAl

En la figura 202 se muestra la microestructura del recubrimiento de FeCrAl sobre P92 recubierto solo las caras, el cual, como podemos observar muestra una microestructura bastante homogénea formada por una sola fase  $\alpha$ -Fe conteniendo (Cr, Al, Mo y Si) como muestra el DRX de la figura 203, con un espesor del orden de 140  $\mu\text{m}$ , muestra un nivel de porosidad alto concentrado en los límites de grano, una buena uniformidad, y una gran adherencia al acero P92.



**Fig. 202: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con FeCrAl por HVOF.**



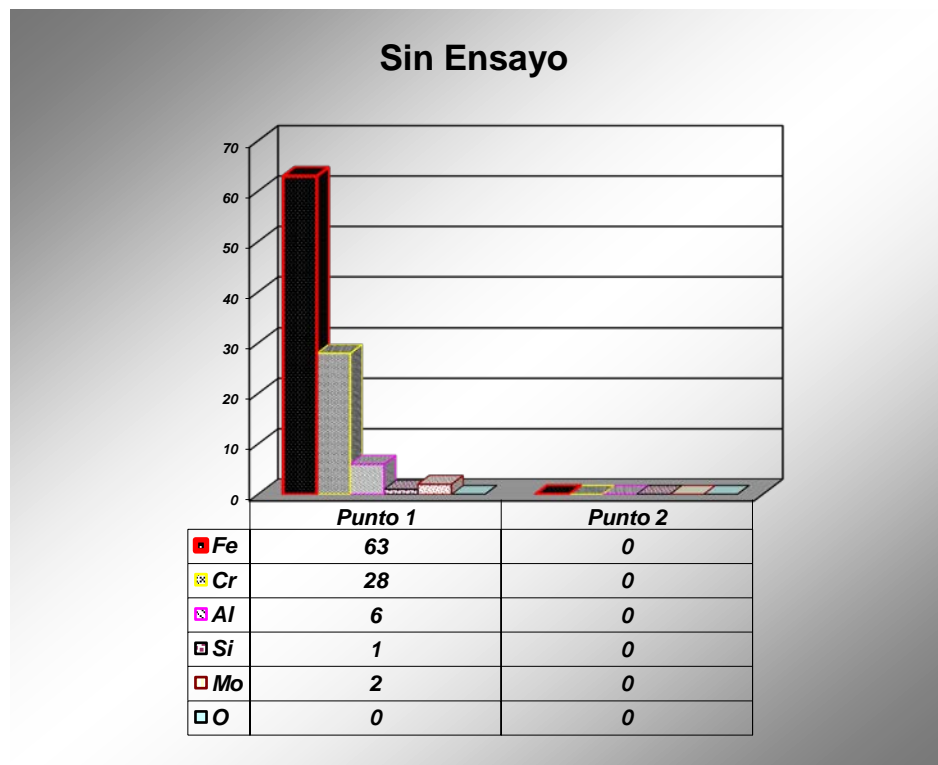
**Fig. 203: DRX de un acero P92 recubierto con FeCrAl recubierto por HVOF.**

#### **13.3.11.1 EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN DEL ACERO RECUBIERTO POR FeCrAl A 650°C EN ATMÓSFERA DE 100% VAPOR DE AGUA.**

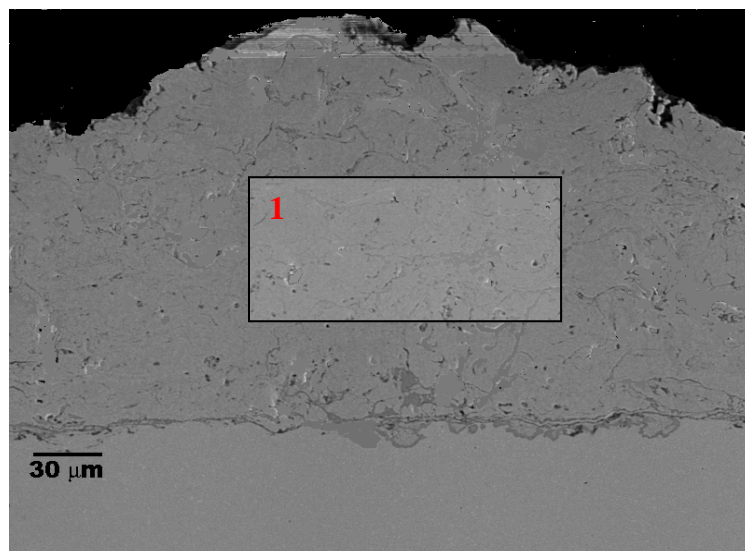
Las microestructuras de los diferentes cortes transversales de las distintas probetas recubiertas con FeCrAl en el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo se muestran en las figuras 204 a 211:

A continuación en la tablas 56 a 58 se muestran también los análisis semi-cuantitativos por EDS de los distintos puntos marcados en los cortes transversales de las muestras recubiertas con FeCrAl sobre el acero ferrítico P92 a lo largo del ensayo de oxidación por vapor de agua a 650°C.

En estas figuras el **punto 1** representa la matriz del recubrimiento FeCrAl, esta matriz con el paso del tiempo se segrega en dos fases, una similar a la matriz correspondiente con el **punto 2**, y otra rica en Cr correspondiente con el **punto 3**. Por último se forma una capa de óxido correspondiente con el **punto 4**.



**Tabla 56: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1,2. Matriz FeCrAl, 2. Fase rica en Cr 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



**Fig. 204: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con FeCrAl recubierto por HVOF tras 500 horas de ensayo.**

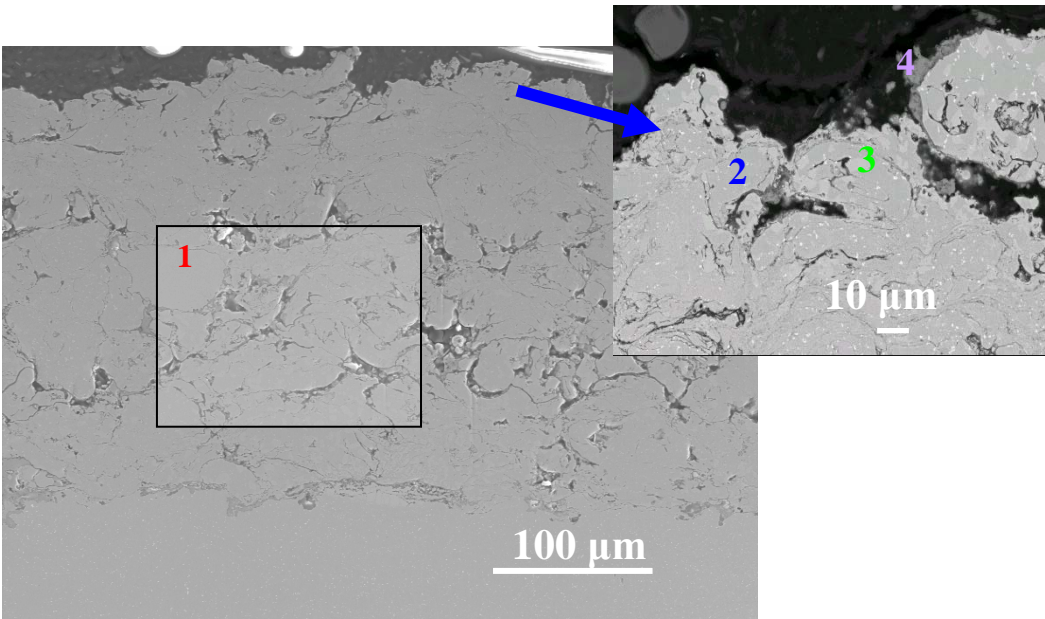


Fig. 205: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con FeCrAl recubierto por HVOF tras 10.000 horas de ensayo.

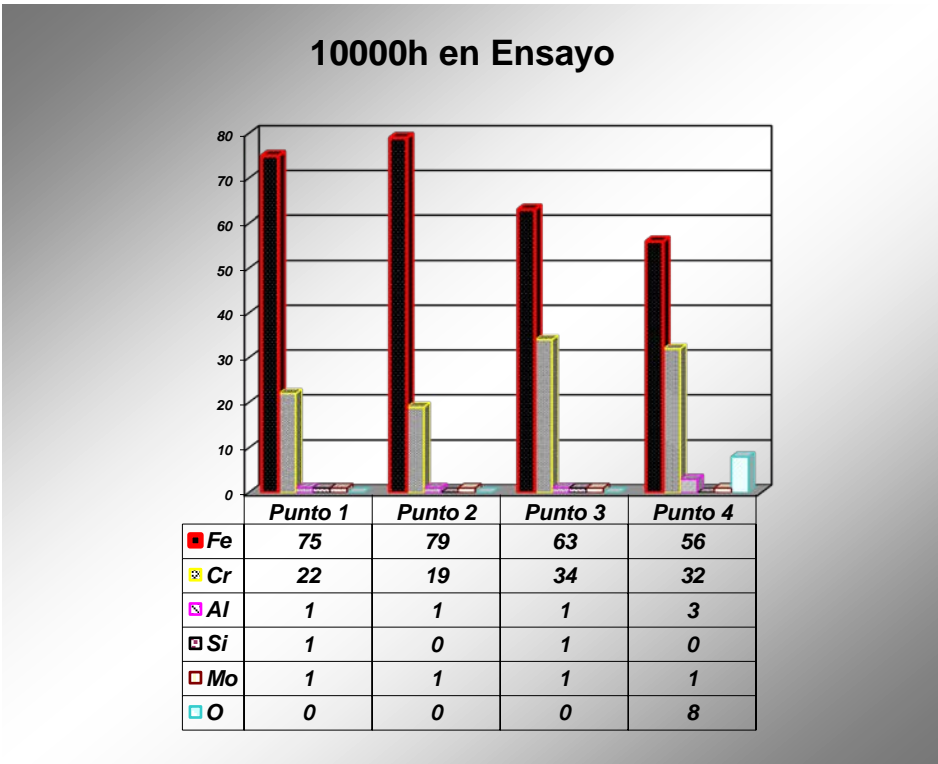
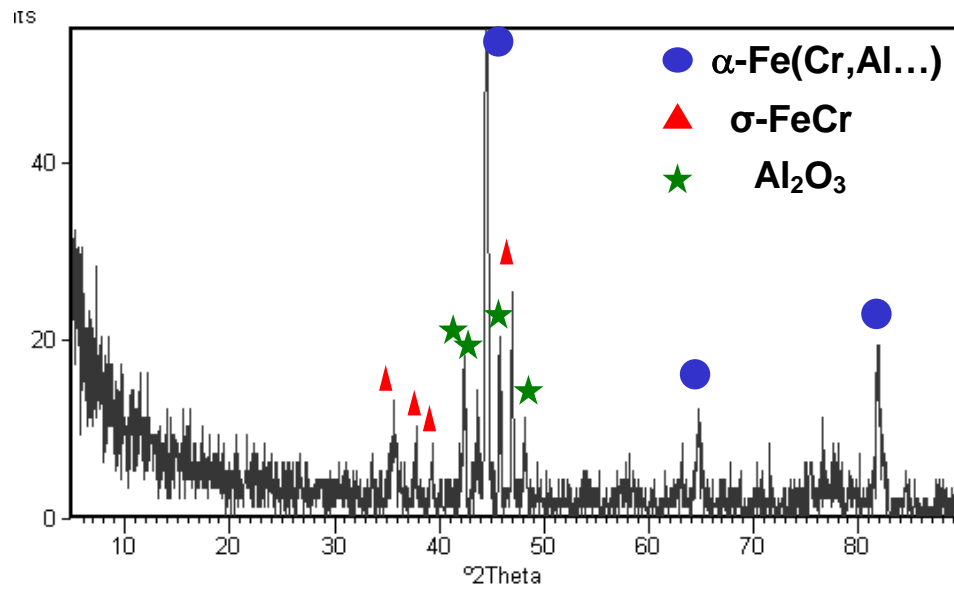
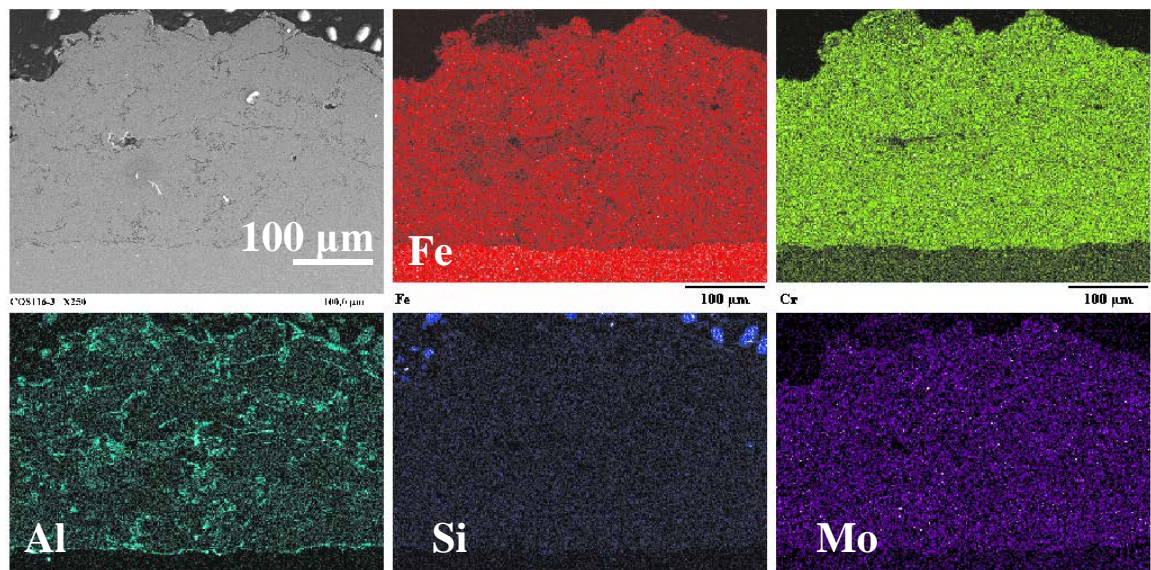


Tabla 57: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1,2. Matriz FeCrAl, 2. Fase rica en Cr 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

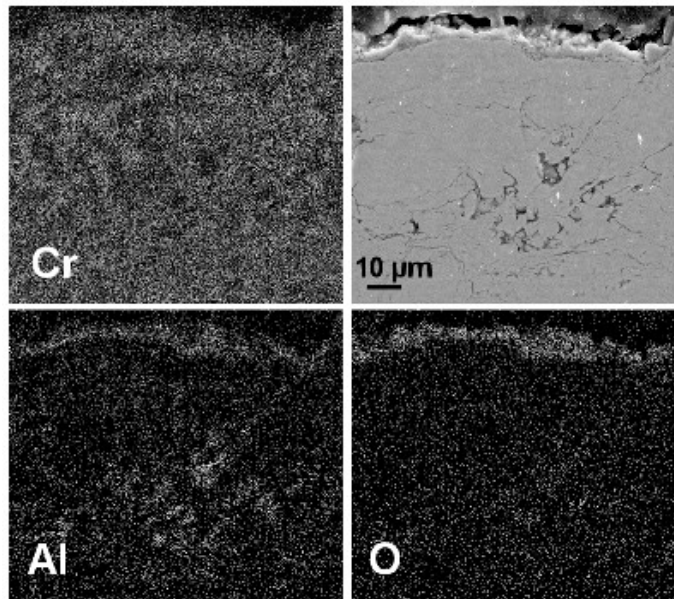




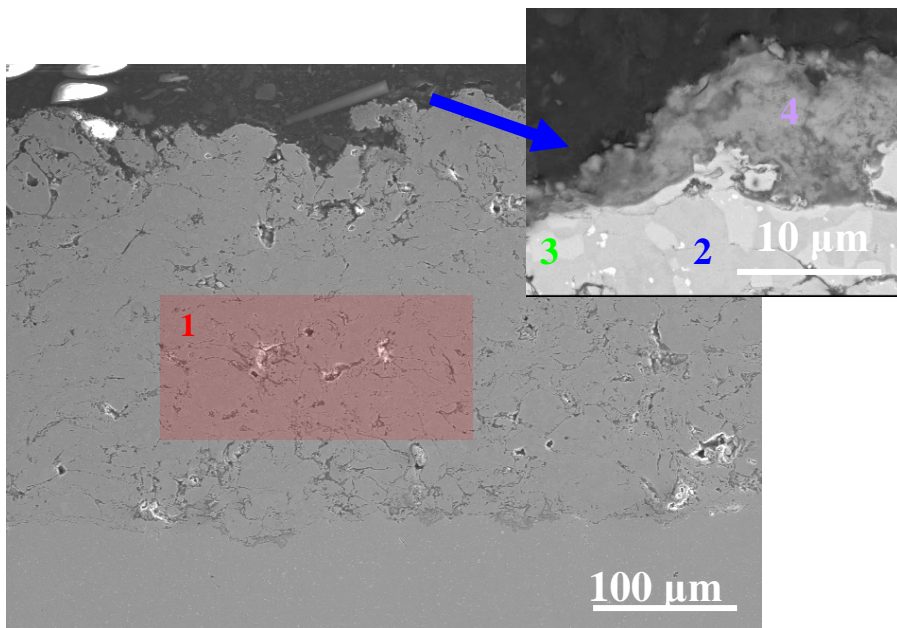
**Fig. 206: DRX de un acero P92 recubierto con FeCrAl recubierto por HVOF tras 10.000 horas de ensayo.**



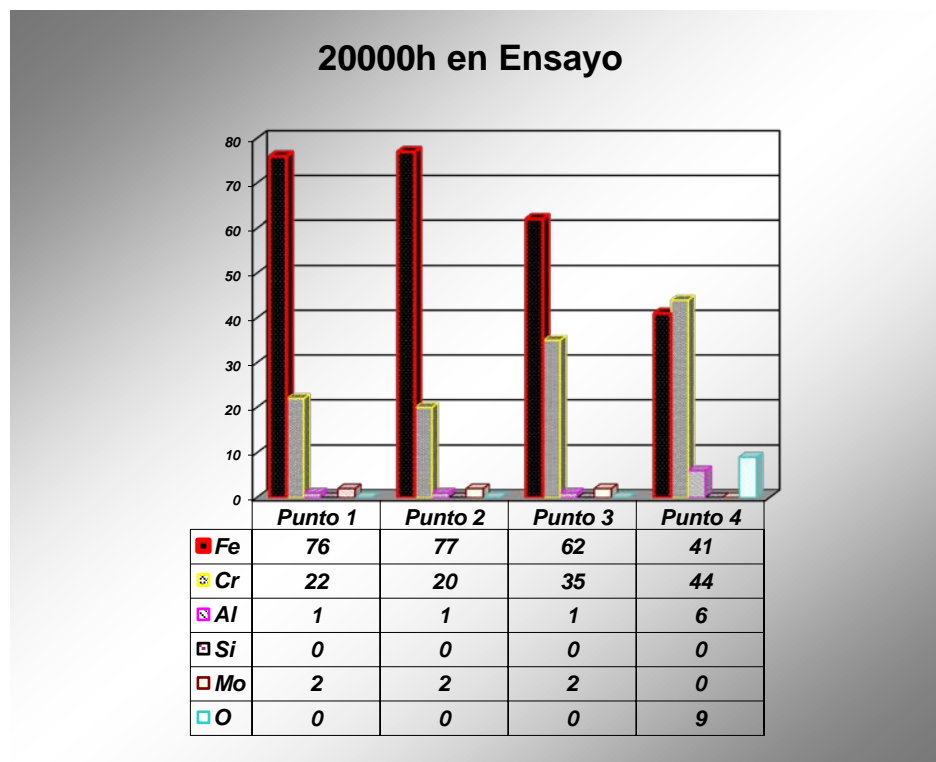
**Fig. 207: Mapa de un acero P92 recubierto con FeCrAl por HVOF tras 10.000 horas de ensayo.**



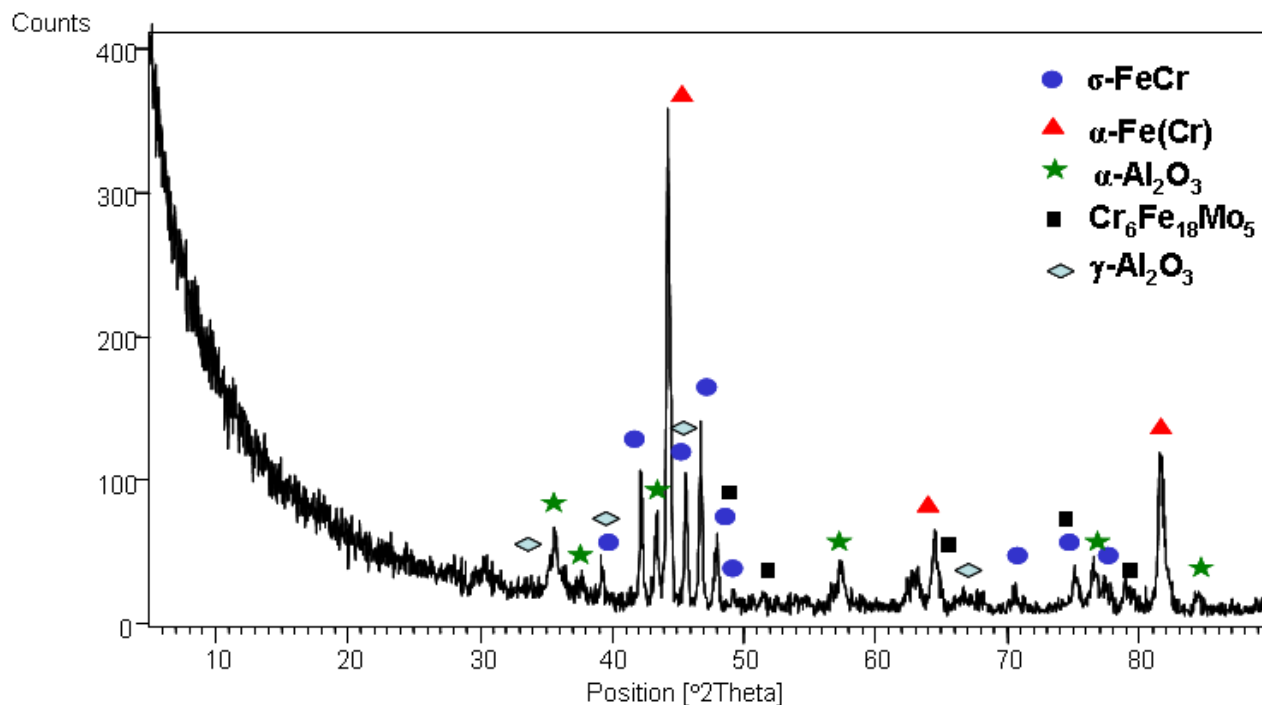
**Fig. 208: Mapa detalle del óxido de un acero P92 recubierto con FeCrAl por HVOF tras 10.000 horas de ensayo.**



**Fig. 209: Sección Transversal de un acero P92 recubierto con FeCrAl recubierto por HVOF tras 20000 horas de ensayo.**

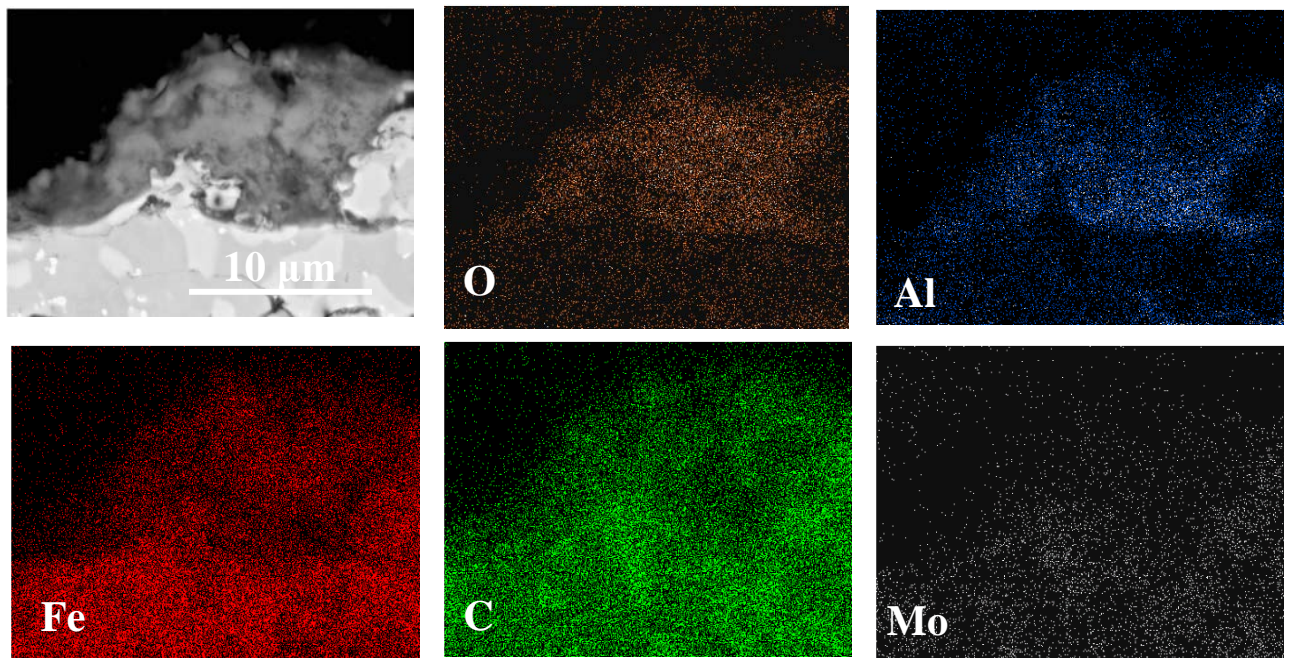


**Tabla 58: Composición química en tanto por ciento de los puntos señalados 1,2. Matriz FeCrAl, 2. Fase rica en Cr 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



**Fig. 210: DRX de un acero P92 recubierto con FeCrAl por HVOF tras 20.000 horas de ensayo.**

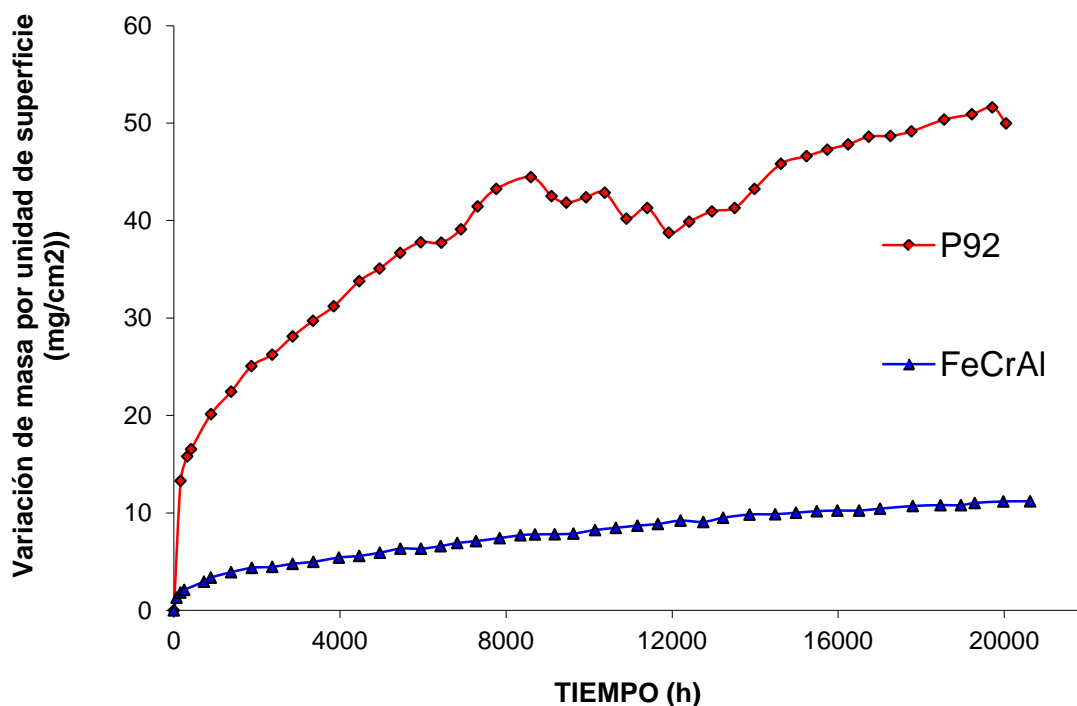




**Fig. 211: Mapa de un acero P92 recubierto con FeCrAl por HVOF tras 20.000 horas de ensayo.**

La obtención de la cinética de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa en la ganancia en peso de las piezas metálicas frente al tiempo, es decir, el aumento en el espesor de la capa de óxido a lo largo del tiempo.

La gráfica de la figura 212 corresponde a los resultados gravimétricos del acero ferrítico P92 comparado con el mismo, recubierto con FeCrAl aplicado mediante proyección térmica.



**Fig. 212: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con el FeCrAl oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Como se muestran en la evolución de las micrografías del recubrimiento de FeCrAl ensayado a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua, tras 10000 horas de ensayo no se observa ningún indicio de ataque del material base, observándose en cambio, la presencia de tres nuevas fases una más oscura con una composición parecida a la de la matriz (punto 2), una más clara rica en Cr (punto 3) correspondiente a la fase  $\sigma$ -FeCr, también se observan precipitados muy pequeños de color blanco ricos en Mo con la composición  $\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}\text{Mo}_5$  como podemos corroborar en el análisis de difracción de rayos X.

A 10.000 horas de ensayo se observa la presencia de una capa de óxido (punto 4) en la superficie la cual prácticamente no crece como podemos comprobar en la micrografía de la muestra de 20.000 horas, donde se observa la formación del complejo óxido con contenidos de Cr, Fe y Al. El análisis por difracción de Rayos X en las muestras sacadas a 10.000 y 20.000 horas tiene prácticamente el mismo patrón,

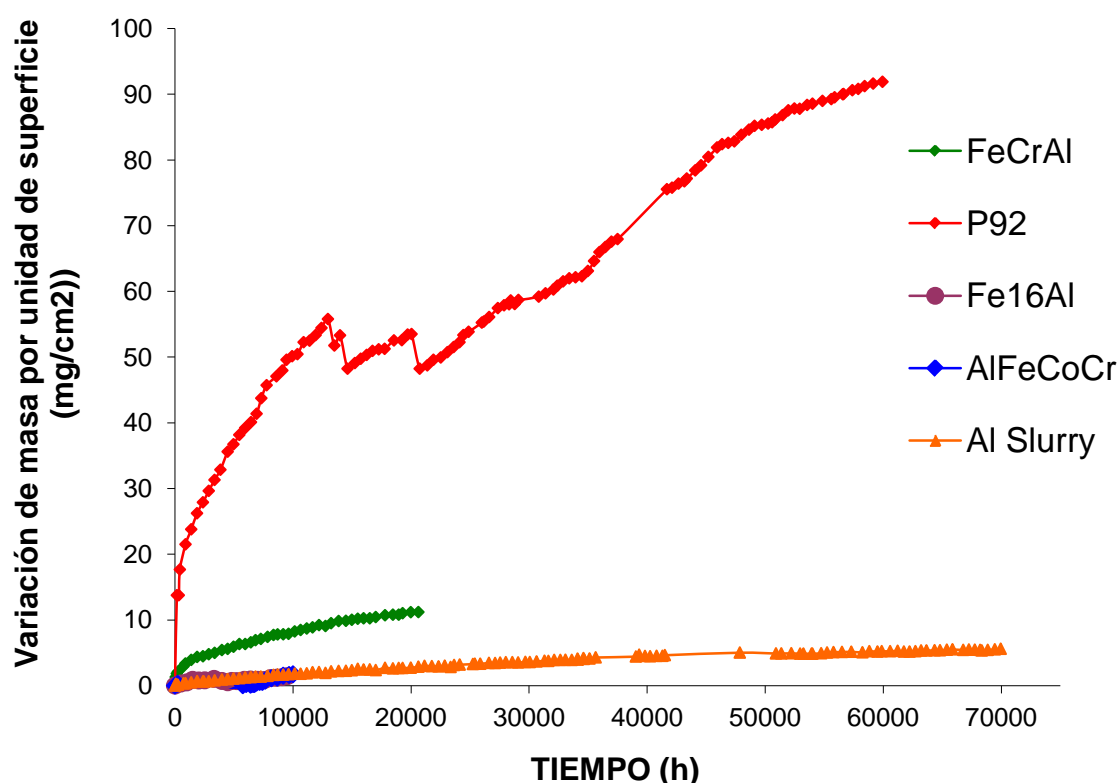
que consiste en la presencia de las fases  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La transformación de una fase en otra se realiza de una manera muy lenta favorecido por la presencia de Cr<sup>[15,16]</sup>.

También se puede observar en la evolución del recubrimiento en el ensayo una pequeña oxidación en la entrecara del recubrimiento-sustrato y también una pequeña oxidación interlamelar que no parece afectar a la funcionalidad del recubrimiento como protector frente a la oxidación del material base, no observándose además pérdida de concentración del aluminio por difusión con el material base a pesar de la concentración de aluminio presente en el recubrimiento.

En la gráfica de variación de peso por unidad de superficie en comparación con el P92 de la figura 212, podemos concluir que el comportamiento del material con el recubrimiento es bastante mejor al del material desnudo al menos hasta 20.000 horas de ensayo.

### 13.3.12 COMPARACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DE HVOF CON ALTO CONTENIDO EN Cr.

Finalmente en la gráfica de la figura 213 se muestra la comparativa de los recubrimientos de alto contenido en Al, donde se puede observar como en todos ellos, el comportamiento frente a la oxidación en vapor mejora claramente al del material desnudo.



**Fig. 214: Curvas gravimétricas comparando el P92 con los recubrimientos de alto contenido en Al oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

Comparando los recubrimiento de alto contenido en Al proyectados por la técnica de proyección térmica por alta velocidad con el recubierto con Slurry, podemos ver que al menos hasta 10.000 – 20.000 horas de ensayo, el comportamiento referido a la pérdida de masa por unidad de superficie son bastantes parecidos. Dentro de este comportamiento parecido podemos destacar como el recubrimiento AlFeCoCr con contenido inicial de Al del 54%, se asemeja todavía más ya que sufre el mismo deterioro al producirse difusión del aluminio hacia el material base en forma de nitruros

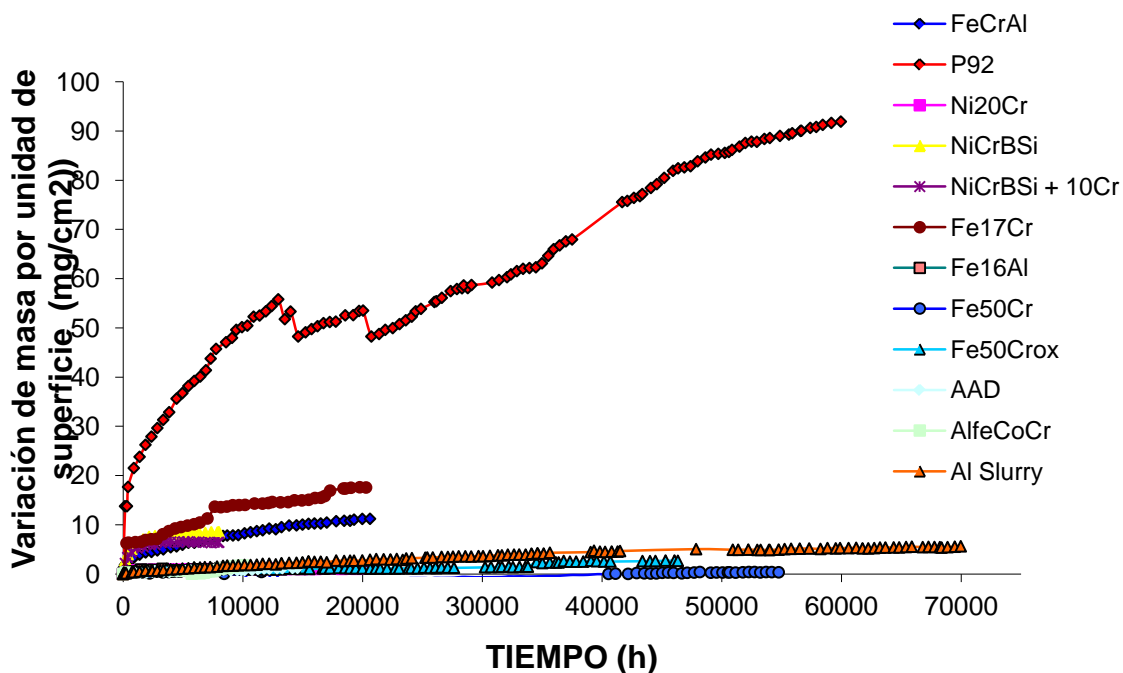
lo que les hace perder recursos en la formación de la capa de alúmina protectora, además de que en el caso del AlFeCoCr da lugar a la formación de una capa en la entrecara rica en hierro no protectora asociada a la formación de una porosidad del tipo kinkerdall con la capa externa. Más esperanzador resulta el comportamiento del recubrimiento de Fe16%Al por proyección térmica, debido a que se genera una estabilidad de la fase FeAl que no deja que pierda Al por difusión hacia el sustrato, por lo tanto con una cantidad menor de Aluminio en su matriz, del orden del 10 al 16%, puede ser suficiente para que el recubrimiento resista el tiempo necesario para que sea una solución a las plantas de generación de vapor por vapor de agua a 650°C.

En el último caso, y reseñando el supuesto peor comportamiento en la gráfica del FeCrAl, lo cual solo es debido a que en éste material, se recubrió sus dos caras, dejando los cantos sin recubrir, produciendo este aumento de peso. Observamos como con solo un 6% de Al en la matriz del recubrimiento, éste es capaz de formar una capa de alúmina estable en el tiempo, gracias al alto contenido en Cr<sup>[166]</sup>, el cual da estabilidad a la misma.



### 13.3.12 COMPARACION DE TODOS LOS RECUBRIMIENTOS GENERADOS EN ESTE TRABAJO.

Para finalizar el estudio de los recubrimientos generados en este estudio, se muestra una curva comparativa de todos los recubrimientos ensayados a 650°C en atmósfera 100% vapor de agua en este trabajo comparándolos con el material desnudo.



**Fig. 214: Curvas gravimétricas del acero ferrítico P92 comparado con todos los recubrimientos generados en este trabajo, oxidados a 650° C en una atmósfera de 100% vapor de agua.**

En la gráfica se puede observar claramente el mejor comportamiento tanto de los recubrimientos de alto contenido en Cr como los de alto contenido en Al frente al material desnudo P92, el cual como podemos observar sufre caídas y ganancias de peso asociadas a desprendimientos de la capa de óxido, pudiendo producir fallos en la planta irreparables.

Aunque resulta difícil discernir entre si son mejores unos u otros, o incluso el recubrimiento híbrido de FeCrAl, lo que sí es cierto es que el recubrimiento de aluminio slurry, después de 8 años de ensayo aún con su (4-6)% de aluminio, se mantiene estable.

## CAPÍTULO 14

---

### CONCLUSIONES

---

## 14.1 CONCLUSIONES

**I** Los recubrimientos generados por proyección térmica por alta velocidad se comportan estructuralmente, de forma más estable que el recubrimiento tipo “slurry” de Aluminio. Aunque su mayor coste de producción y su dificultad para recubrir geometrías complejas, les convierte en recubrimientos solo justificables, para ciertos componentes de la turbina.

Aun así, el uso tanto de recubrimientos tipo “slurry” de aluminio como de recubrimientos protectores generados mediante proyección térmica HVOF formadores ambos de óxidos protectores tipo alúmina o Cromia, resultan ser una buena opción para la protección frente a la oxidación de los nuevos materiales usados para mejorar la eficiencia de las nuevas plantas de generación de energía por vapor de agua al trabajar a temperaturas de 650°C.

**II** El estudio realizado en los aceros con y sin recubrimiento del ensayo de resistencia a la oxidación en 100% atmósfera de vapor a 650°C a diferentes horas de ensayo, llegando incluso en algún caso hasta las 70.000 horas del mismo (Aprox. 8 años de ensayo). Nos permite establecer las siguientes conclusiones:

**II.1** Los aceros de bajo contenido en Cr sin recubrir tales como el P22 y 23 muestran un significativo peor comportamiento frente a la oxidación en 100% vapor de agua a 650°C al menos hasta 7.000h de ensayo que el acero sin recubrir con contenido en Cr del 9% (P92). El peor comportamiento del acero P23 frente al P22, demuestra que la presencia de otros elementos minoritarios tales como el W, juegan un papel muy importante en la resistencia a la oxidación de este tipo de aceros.

**II.2** Los aceros ferríticos P92 y P91, muestran una oxidación importante a 650°C en presencia de 100% atmósfera de vapor de agua. Esta oxidación se incrementa sustancialmente en el P92, confirmando el efecto negativo que tiene la presencia del elemento aleante W, con un peor comportamiento frente al P91 tras ser ensayado a 650°C durante 20.000 horas. Aun así, este aumento en el espesor de la capa de oxidación produce un desprendimiento de la capa más superficial, como es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pudiéndose originar daños por erosión de estas partículas a alta presión y temperatura, en los materiales que se encuentran en las partes corriente-abajo de la planta.

**II.3** La diferencia en la composición química de los diferentes aceros P22, 23 y 92 no parece tener un peso significativo en el buen comportamiento frente a la resistencia a la oxidación en 100% vapor de agua a 650°C al menos hasta 7.000h de ensayo, en comparación con el papel protector que juega la formación en todos ellos de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la superficie. Cabe indicar que ni siquiera el Cr juega un papel importante en el mecanismo de protección producido por este tipo de recubrimiento. Sin embargo, estas diferencias en la composición, si afecta al movimiento de interdifusión de los elementos y por tanto a la morfología del recubrimiento, pudiendo afectar a la degradación de los mismos y a su durabilidad.

**II.4** El acero ferrítico recubierto con “slurry” de aluminio y posteriormente sometido a un tratamiento térmico de difusión, tras ser ensayado durante 70.000h en atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C demuestra que el empleo de estos recubrimientos son muy efectivos en la protección de componentes debido a que su oxidación es significativamente inferior a la del acero ferrítico sin recubrir.

**II.5** El factor más importante que produciría la disminución en la concentración del aluminio en el recubrimiento y que repercute directamente en su degradación, es la difusión del Al hacia el sustrato dando lugar a la aparición de precipitados aciculares de AlN, los cuales se forman por la presencia tan solo del 0.05% de N en el material base. Estos precipitados aumentan a lo largo del ensayo tanto en tamaño como en distribución hacia el interior del material base, además en ese movimiento del aluminio hacia el interior junto con el del hierro del sustrato hacia el exterior, produce una porosidad Kirkendall asociada. Esta porosidad, a diferencia del caso del uso de aleantes tipo Si, no parece afectar a la protección del recubrimiento frente a la oxidación.

**II.6** El aporte de Si y Ni en los recubrimientos “slurry” de aluminio retarda la interdifusión de éste hacia el interior del sustrato, pero a su vez, genera una porosidad de Kirkendall en la intercara del recubrimiento-sustrato, lo que favorece la penetración del vapor en la intercara, pudiéndose producir un levantamiento y desprendimiento del recubrimiento.

**II.7** Las grietas superficiales que aparecen en la microestructura del recubrimiento de aluminio, parecen no tener una relación directa con los fenómenos de degradación. Estas grietas que se formarían durante el proceso de enfriamiento del recubrimiento después del tratamiento térmico de difusión, se reparten a lo largo de todo el recubrimiento como producto de la relajación de tensiones en la fase frágil  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  que lo forma. Estas grietas no se propagan, en los tiempos ensayados, hacia el interior del material base.

**II.8** Se ha podido establecer una ecuación empírica con un ajuste lineal de la concentración del aluminio debajo de la capa de alúmina. Con ella se podría estimar, que un recubrimiento con una concentración del 4% en peso de aluminio en superficie, continuaría siendo protector tras 124.000 horas de ensayo. Muchos autores han publicado, que esta concentración mínima del 4% en peso del aluminio en presencia de Cr es suficiente para que la capa de alúmina, siga siendo protectora. Esto deberá ser corroborado por la parte experimental, la cual sigue su curso.

**II.9** A pesar del conocido mecanismo de fallo del óxido protector generado en aceros con alto contenido en Cr cuando se exponen a 600°C en atmósfera de vapor de agua <sup>[133,134]</sup>, el cual se produce debido a la pérdida de cromo por vaporización de especies volátiles de oxi-hidróxidos. En la capa protectora  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formada en los recubrimientos de Fe50Cr y Ni20Cr sobre P92 no se observa evidencia de pérdida de óxido por este fenómeno, lo que sumado al alto contenido en Cr de los mismos, le confiere una larga durabilidad al poder irse sumando progresivamente a esta capa protectora.

**II.10** El recubrimiento Fe17Cr de bajo coste económico, generado por proyección térmica forma una mezcla de óxidos mixtos Fe,Cr en su capa externa que lo protegen frente a la oxidación, sin embargo, el recubrimiento Quasicristalino AlFeCoCr no se ha podido usar ni como barrera Térmica a 650°C debido a la degradación observada por interdifusión con el sustrato.

**II.11** Los recubrimientos base aluminio, Fe16Al, Fe32Al y FeCrAl generados por proyección térmica no presentan degradación por interdifusión con el sustrato como les ocurre a los recubrimientos de Al Slurry, además, a pesar de que la temperatura del ensayo es de tan solo 650°C, se ha podido observar en todos ellos, la formación de una capa protectora de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por el contrario para el caso del Fe32Al se observa un agrietamiento de la capa protectora, dejando a su paso canales de penetración del vapor.

**II.12** El recubrimiento de NiCrBSi, exhibe un inesperado comportamiento al exponerlo a 650°C en atmósfera de 100% vapor de agua, ya que a pesar de su alto contenido en Cr (incluso con un 10% más del mismo), en vez de formar una capa de óxido de Cromo protectora, forma un complejo y espeso óxido mixto compuesto de muchos elementos que podría desprenderse en cualquier momento produciendo fenómenos destructivos en la planta. A pesar de eso su aportación al material base le confiere claramente una vida en funcionamiento más longeva.

**II.13** El recubrimiento de AAD, Acero de Alta dureza, forma una capa de óxido mixto con un alto contenido en Cr que a pesar del crecimiento del mismo, vemos como su dureza no se ve prácticamente afectada. Convirtiéndole en un gran candidato como recubrimiento para los elementos de las plantas donde se requiere, además de una protección frente a la oxidación una frente a la erosión, como son por ejemplo las válvulas o las paredes de agua en su lado fuego.

CAPÍTULO 15

---

---

SUMMARY

---



## 15.1 BACKGROUND

Increasing the efficiency of coal-fired power plants has been a goal for the power generation industry for many years, and would bring benefits not only in cheaper electricity but also with respect to reducing the carbon emissions. Such increases in efficiency are achieved through thermodynamic means, principally by increasing steam temperatures and pressures. The development and qualifications of high-temperature materials for critical components such as super heaters, thick section boiler components and turbine is the key to reaching such advance steam conditions

Future high efficiency coal-fired steam power plants will operate at higher temperatures. Important efforts to develop new steels to protect high creep strength steels in order to allow operation of steam turbines at 650°C, corresponding to efficiencies of 46-48%, are being carried out worldwide. Under steam atmosphere, existing ferritic and austenitic alloys, commonly employed in steam plants, form Cr containing oxides which become less protective at temperatures higher than 550° C. New alloy development activities have been very successful in improving the creep strength at higher temperatures, generally by lowering the chromium content<sup>[225,226]</sup>. However, when the Cr content is lower than 10 w%, such as P92, very thick oxide scales form, consisting of a top layer of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and an inner zone mainly (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinels (figure 77). These scales spall causing metal cross-section loss (figure 78 and 79), blockage and erosion of components located down-stream and also produce a thermal insulating effect resulting in overheating<sup>[79,80]</sup>.

In the framework of Cost Actions 501, European Cost Actions 522 (completed in 2003) and 536 have concentrated in designing and producing steels for steam plants capable of operating at 600-625° C in order to increase efficiency and reduce emissions<sup>[227-230]</sup>. However, efforts to produce ferritic steels for turbine components capable of operating at temperatures of 625° C or higher have not been successful to present<sup>[5]</sup>. Materials such as P92 and COST developed CB2 (9 wt. % Cr) with high creep strength up to 625° C, have unacceptable oxidation resistance, whereas materials with higher Cr content such as COST developed FT4 (11 wt. % Cr) have better oxidation resistance but lower creep strength.

A similar situation occurred with power generation and aeronautic gas turbines 45 years ago, when efforts to develop superalloys with the required mechanical properties as well as very low oxidation rates, failed at higher operating temperatures.

The solution was to employ coatings on superalloys with the required mechanical properties and presently, all new generation gas turbines require high temperature oxidation resistance coatings as well as thermal barriers<sup>[80]</sup>.

For steam power plants, some work was performed in the US around 30 years ago, particularly addressing the protection of boiler tubes of 2.25 wt.% Cr steels and austenitic stainless steels. The range of coatings and surface treatments investigated included chromizing<sup>[113]</sup>, chromate conversion, application of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coating, and application of layers of aluminium, electroless nickel or silicon<sup>[114,115]</sup>. It was concluded that the only satisfactory behaviour was achieved using chromizing and chromate conversion. However, there is increasing resistance to use chromate conversion processes due to the health and environmental hazards related to Cr+6, and on the other hand pack cementation is carried out at temperatures too high (>800° C) for the steels currently employed in the manufacture of steam turbine components.

After a gap of some 20 years, no other published work appeared in the literature, until 1998, when as part of the activities carried out in COST 522, a feasibility study regarding the use of coatings to prevent component oxidation in future supercritical high temperature steam plants (650° C) was initiated for the first time in Europe<sup>[112]</sup>.

A number of commercially available coatings have been explored for steam oxidation protection. These included materials known to have good high temperature oxidation resistance and deposited by techniques that can be employed to coat large steam turbine components either at the plant or at their location of manufacture, and also taking into consideration economic aspects.

The results were very promising and the work continued within the framework of the European Commission project “Coatings for Supercritical Steam Cycles” (SUPERCOAT) in which 8 partners from different organizations across Europe

participated <sup>[232-233]</sup>. A number of coatings, applied by means of slurry deposition, and High Velocity Oxy Fuel thermal spray (HVOF) were subjected to steam oxidation.

Since then, several groups have begun exploring a number of coating process and materials including formers of all three known protective oxides,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ .

Among the explored coating techniques, chosen on the basis of being potentially appropriate for coating steam turbine large components, HVOF thermal spray has resulted in one of the most successful. Abe and co-workers have also studied a number of HVOF deposited materials for this application<sup>[154]</sup>. This paper describes the steam oxidation behavior of several alloyed materials deposited by this technique including the characterization of the protective oxides formed on each material.

## 15.2 AIM OF THIS WORK

Interest in the use of coatings on components of steam power plants is thus quite recently in Spain and Europe, increasing significantly the interest by the manufacturers. For this reason this project has as a main objective.

To Optimize and extend the component's life of new power steam power plants, with the lowest possible cost, and greater versatility. Protecting front oxidation in steam at high temperatures of low Cr content materials by at least 100.000h, which is the minimum time where the plants carry out regular "House-Keeping". This is the time necessary to perform a stop of the plant to oversee all of its components.

This main objective is associated with two highly important aspects such as, the cost reduction and the environmental improvement.

These coatings used to resist these new requirements of pressure and high temperature, contribute to increase the energy efficiency of plants as require a lower amount of coal, therefore, a lower cost to get the same amount of electrical power per hour.

On the other hand, lowering the content of burnt coal, CO<sub>2</sub> emissions are greatly reduced to the atmosphere, which favors to minimize the environment impact of this type of process.

To achieve these, arise the following strategies:

a) Application of coatings based on alloys protective based in Al, Ni, Cr, Co and Fe, which are capable of the formation of protective oxides against oxidation at high temperatures applied on low content Cr steels.

b) The use of two potentially appropriate and highly industrialized techniques of generation of coatings, such as thermal spray, high velocity Oxy-fuel (HVOF) and the generation of coatings for slurry that:

Let me generate coatings from alloys of the aforementioned elements without affecting the good structural material properties of low Cr currently used.

To cover both small and above all large components of the steam power plants, such as in particular the water-walls, turbine rotors, casings and even the fan blades, contributing to that it remain in service at least 50,000 or 100,000 hours of operation at 650°C under high pressure of water vapor. This versatility in the use of these techniques helps enormously, scaling of the work in the laboratory to the industrial part.

c) Reducing costs, due to its simple operation, since generation of coatings technology type slurry, where low costs of applying these coatings, makes it highly attractive to industry.

### 15.3 EXPERIMENTAL PROCEDURE

As part of the above mentioned COST actions and of the EC project “Coatings for Supercritical Steam Cycles” (SUPERCOAT), number of commercially available coatings have been explored for steam oxidation protection. These included materials known to have good high temperature oxidation resistance and deposited by techniques that can be employed to coat large steam turbine components either at the plant or at their location of manufacture, and also taking into consideration economic aspects.

Several intermetallic and alloy coatings materials have been deposited using slurries and HVOF process:

Slurries are suspensions of particles (metallic or ceramic) on a binder/solvent system that can be applied on a substrate by means of a brush, by spraying or by immersion. These coatings are deposited by applying commercially available Al slurries followed by a diffusion heat treatment at 700°C, and on exposure to steam the coatings develop thin protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

High Velocity Oxy Fuel (HVOF) thermal spray has resulted in one of the most successful techniques to apply this type of coatings (see table 5 and 6). The coatings were deposited by a Sulzer Metco Diamond Jet Hybrid HVOF unit (A-3120) mounted on a 6 axes robot (ABB) and fed by a twin rotation powder feeder. During thermal spray, finely divided molten or semi-molten droplets of the coating material are accelerated towards the surface to be coated. The particles hit the surface deforming and coalescing on cooling forming a coating. A fuel gas as well as oxygen are mixed in the combustion chamber of a specially designed spray gun. Powders are injected, heated and accelerated to hypersonic gas velocities. As a result of the significantly higher kinetic energy, very dense coatings can be obtained.

These coatings have been applied on several substrates such as P91, P92, P22 and P23 (see table 3 and 4) and were obtained from Alstom Power, Switzerland.

To evaluate this type of coatings, the following test has been developed. This test was carried out in a closed loop rig including a tubular furnace with pure, flowing, re-circulating steam. Prior to testing, air is displaced from the chamber by means of Ar which is kept flowing while heating up to the test temperature (approximately at

600°C/h). Once it is achieved, the Ar flow is cut and the steam flow is switched on. To carry out weight measurements or to remove samples, said samples are furnace cooled to about 300° C under Ar and removed from the furnace. The reheat cycle (from 300° C to the test temperature) is also carried out under Ar. Samples were removed at different intervals of exposure for metallographic analysis.

For the study of coatings, these were characterized by optical and Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FESEM) (JEOL JSM-6500F equipped with an Oxford INCA 200 EDX/WDX micro-analyser) of metallographically polished cross sections before and after exposure as well as electron probe micro-analysis (EPMA) (jeol jxa-8900 equipped with an Oxford EDS micro-analyser). Phase composition was examined by X-ray diffraction (Philips X'Pert) using the Cu K $\alpha$  line (15,418 nm).

## 15.4 COATINGS RESULTS

### 15.4.1 DIFFUSION ALUMINIDES SLURRY COATING.

The resulting cross section microstructure of aluminide slurry coating after application and after a curing heat treatment to eliminate liquids and set the coating, results in a layer of densely packed particles showed in figure 94. If this layer is exposed to steam at 650° C, two processes will occur simultaneously: 1) coating-substrate interdiffusion and b) substrate oxidation by steam reaching the substrate through the initial coating porosity (see figure 95 and 96). Slurries need therefore to be heat treated prior to exposure to steam or else protected with an appropriate sealant to prevent steam from reaching the substrate before uniform interdiffusion can take place.

The resulting cross section microstructure of aluminide slurry coating after heat treatment of 700° C for 10 h. is shown in figure 104. Thicknesses of 40-100  $\mu$ m can be deposited and electron microprobe analysis as well diffraction carried out in a Transmission Electron Microscope, confirmed the presence of an outer Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> zone with Cr rich precipitates, and an inner and thinner FeAl layer on top of a zone containing acicular precipitates of AlN. The lower Cr substrates P22 and

P23 exhibited a similar microstructure with less Cr containing precipitates and no precipitation of AlN within the substrate (both substrates have lower N content than P91 and P92).

Such formed aluminides exhibit stress relieving cracks, present already after the initial diffusion heat treatment, probably due to brittleness of the  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  phase and to thermal expansion coefficients mismatch. On exposure to steam, the coating develops a protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer and the cracks do not propagate into the base material, nor become sites of preferential attack by steam. However, slow degradation is observed by a reduction of the Al surface concentration by Al inwards diffusion rather than by spallation and regeneration of the protective scale. In steels with a N content  $> 0.040$  wt.%, the diffused Al causes precipitation of AlN within the substrate as shown in the cross section of a specimen exposed to pure flowing steam for 70,000 h at  $650^\circ\text{C}$  (figure 110). The coating has recently surpassed 70,000 h of exposure without evidence of substrate attack and cracks did not propagate into the substrate.

Some elements, such as Si and Ni were added to the aluminide coating in an attempt to stabilize the intermetallic phases to retard aluminum interdiffusion from the coating into the substrate, and therefore degradation of the aluminide coatings. The coatings microstructure was modified with new phases rich in Si and Ni. However, after exposure to steam at  $650^\circ\text{C}$ , the degree of Kirkendall porosity at the coating-substrate was much higher than that of a pure aluminide after the same exposure. This indicate that both Si and Ni contributed to retard Al inwards diffusion but without significant reduction of Fe outwards diffusion with the consequent generation of pores which with time increase in number and size until coating detachment is caused as shown in figures 121 and 123.

Slurry aluminides have been deposited on a number of alloys such as P91, P92, P22 and P23 both developed within the above-mentioned COST actions. The coating microstructure is very similar for all of these substrates with minor differences related to the amount of CrAl precipitates in  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . On the low Cr substrates such as P22 and

23 ( $\approx 2$  wt.%) very few precipitates can be observed whereas in the high Cr substrates such as P92, these precipitates are quite numerous. Moreover, some degree of Kirkendall porosity is present only in the as deposited coating on P22 at the coating-substrate interface.

Slurry deposited aluminide coatings on P92 have been exposed to a flow of pure steam at 650°C. Up to 70,000h there is very little weight gain as compared to uncoated P92 as seen in figure 115. No evidence of substrate attack has been found and the thickness through cracks originally present do not propagate into the substrate nor become sites of preferential attack (see figure 110).

However, the coating slowly degrades by Al-Fe inter-diffusion resulting in a decreasing Al subscale composition, which will eventually lead to coating failure when the Al subscale concentration reaches a value below the critical level required to form protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A large degree of Kirkendall porosity develops at the coating-substrate original interface probably due to unbalanced Al-Fe interdiffusion, as with time, Fe outwards diffusion becomes faster than Al inwards diffusion. Interestingly, an empirical fit of the experimental Al concentration below the protective scale as a function of time has resulted in an equation that allows an estimation of the expected life of the coatings (figure 114). Most authors agree that the critical concentration of Al required to regenerate a protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scale is of approximately 5 w%. However, if Cr is present, this concentration can be lower. According to steam turbine manufacturers, the expected life for coatings should be 100,000 h, which is the typical basis for power plant design<sup>[11]</sup>. Employing the resulting equation (figure 114), where the coating may last 124,000 h before it attains 4 Al w%.

Nevertheless, this estimation does not take into account possible failure by spalling due to Kirkendall porosity at the coating-substrate interface. The results of long exposure on-going tests will allow establishing the validity of this equation.



Another consequence of Al inwards diffusion is the precipitation of AlN needle-like particles within the substrate (in N containing substrates) at depths increasing with the exposure time. The loss of soluble N, added to the base material to improve its high temperature strength, may therefore affect its mechanical properties <sup>[3,12]</sup>.

#### 15.4.2 HVOF COATINGS

Different alloyed materials such as FeAl, NiCr and FeCr alloys, have been deposited, optimized and tested under flowing steam at 650°C. The powders employed for the deposition of coatings by HVOF are listed in table 5, along with the corresponding commercial sources. Characterization of as deposited and tested samples by metallography, SEM-EDS and XRD was carried out. Some of these coatings form protective pure chromium or aluminum oxides exhibiting excellent behavior for at least 20,000 h of exposure, whereas others form less stable complex mixed oxides which nevertheless grow at considerably slower rates than the oxides formed on uncoated P92 (9 wt.% Cr ferritic steel).

##### 15.4.2.1 Ni20Cr on P92

This coating was also studied earlier by this group <sup>[112,130]</sup> for exposures up to 10,000 h and by Abe and co-workers <sup>[134,154]</sup> for shorter exposures but also at other temperatures. As deposited Ni20Cr is a single phase layer as shown in figure 129 corresponding to a solid solution of Cr in Ni according to XRD. Excellent behavior has been observed for exposures up to 20,000 h. FESEM of the cross section of a sample taken out after 20,000 h, shows no coating degradation or substrate attack and a very thin protective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on the coating's surface (figure 134,135). However, a small degree of coating-substrate interdiffusion with mostly outwards Fe diffusion could be observed. XRD of this sample still indicated mostly a solid solution of Cr in Ni as well as some peaks attributed to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 132). Again, no evidence of evaporation of volatile chromium oxy-hydroxides was found, as no significant Cr depletion within the coating and below the scale was observed.

#### 15.4.2.2 Ni17Cr4B4Si on P92

This coating exhibited an unexpected behaviour when exposed to steam at 650° C. After 8000 h of exposure the coating developed a very complex thick oxide containing all of its elements (~ 30 µm) as shown in figure 143. Significant B depletion under the scale was observed by EDs mapping whereas Cr and Si depletion also took place but to a minor extent. Un-oxidized Ni was also present within the scale shown in a profile carried out by EPMA (see figure 144). Despite its relative high Cr content, this coating does not form protective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> but it is nevertheless more resistant to steam at 650° C than the uncoated substrate (figure 147).

#### 15.4.2.3 Fe17Cr on P92

This low cost powder was deposited and optimized resulting in a coating with a Cr content of 17 wt. %. XRD exhibited peaks attributed to α-Fe and some (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> probably resulting from partial inter-lamellar oxidation during spraying (figures 148 and 149). After exposure to steam at 650° C for 20,000 h, the coating developed a protective mixed oxide scale constituted by outer Fe, Cr oxides (mostly (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) on top of a thinner Cr rich oxide as confirmed by EDS mapping and XRD (figures 155 and 156), and in agreement with results obtained for 11 % wt. Cr steels by Segerdahl et al <sup>[72]</sup>. This protective scale slowly grows from ~ 2 - 3 µm after 1,000 h to ~ 6 - 8 µm after 20,000 h. One of the proposed mechanisms for failure of the protective scale developed by Cr containing steels when exposed to steam at temperatures of 600° C and higher, is the evaporation of volatile chromium oxy-hydroxides <sup>[72]</sup>. However, in this case, at 650° C no significant Cr depletion was measured below the scale and no evidence of evaporation was found. Moreover, there are no Fe oxide nodules which are typical of steels with a Cr wt. % higher than 10 when exposed to steam at temperatures higher than 600°C<sup>[79-154]</sup>.

#### 15.4.2.4 Fe50Cr on P92

As with Fe17Cr, the as deposited Fe50Cr coating exhibited essentially one phase (figure 158) which according to XRD is a solid solution of Cr (51 wt. % as measured by EDS) in  $\alpha$ -Fe with some  $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ . Remarkably, no  $\sigma$ -FeCr phase was present. After 9,000 h of exposure to steam at 650°C, two new phases could be observed (figure 160 and 161), the darker with a very high Cr content (~60 wt. %) according to EDS analysis, while the lighter and more abundant phase exhibited a much lower Cr content (~27 wt.%). Moreover, some peaks attributed to  $\sigma$ -FeCr were present in the XRD pattern as shown in figure 163. It appears therefore as if the initial 50-50 wt. % solid solution alloy has transformed into two new solid solutions, of Fe in Cr and of Cr in Fe as well as into  $\sigma$ -FeCr. The coating has developed a protective, very slow growing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scale which after 9,000 h has only reached a thickness of ~ 2-3  $\mu\text{m}$ . Again, no evidence of evaporation of volatile chromium oxy-hydroxides was found and for this higher Cr coating, no Fe, Cr oxides could be observed on the surface of the coating.

On a separate set of experiments, the HVOF deposition parameters were modified as to maximize oxidation during spraying. Indeed, significant oxidation of the powder took place resulting on a cermet coating that has been denominated FeCrOx, composed of  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  spinel on an FeCr matrix ( $\alpha$ -Fe) as confirmed by XRD, which also exhibits peaks attributed to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (figures 165 and 166). To the best of my knowledge, this coating is the first example resulting from “reactive” HVOF deposition. After 20,000 h of exposure to steam at 650°C the coating developed a protective oxide layer composed of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and “patches” of Cr and Fe mixed oxides and the content of the oxidised phases (dark) appear to have increased when observed by FESEM as seen in figure 168. EDS analysis showed that the Cr content in the metallic phase has decreased to 20-30 wt. % whereas that of the oxide species has become higher. On closer observation, some of the large metallic lamella within the coating showed different phases with different Cr content as it was observed when Fe50Cr was exposed to steam for several hours at 650°C. The XRD pattern (figure 169) exhibits two new oxide phases while the intensity of the peaks attributed to  $\alpha$ -Fe present

in the initial coating pattern have been significantly reduced. The peaks attributed to  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  have grown in intensity and the new peaks appear to correspond to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$ . Although oxidation of the metallic matrix appeared to have increased on exposure to steam, no evidence of substrate attack could be observed.

#### 15.4.2.5 Fe32Al on P92

As deposited Fe32Al (wt%) exhibited thickness through cracks which deviate when reaching the substrate propagating along the coating-substrate interface, causing partial coating separation (figure 195). These cracks are similar to those observed on slurry deposited aluminide coatings<sup>[130]</sup> and originate very likely due to stress caused by thermal expansion mismatch between brittle Al rich FeAl intermetallic and the substrate. Delamination at the coating-substrate interface can be observed and on exposure to steam for 1,200 h, oxidation of the substrate through the above mentioned cracks occurs as shown in figure 196. On its surface, the coating developed a mixed Al, Fe oxide which was not characterized since the coating was rejected as a candidate for protecting steam turbine components.

#### 15.4.2.6 Fe16Al on P92

In contrast to Fe32Al, Fe16Al does not develop cracks. EDS analysis as well as the XRD pattern indicates that  $\beta$ -FeAl is present (figures 183 and 184). This coating exhibits excellent oxidation resistance up to at least 15,000 h despite presenting a relatively large degree of porosity obtained even after optimization. The main phase present in a coating exposed for 10,000 h is still mostly  $\beta$ -FeAl, covered by a protective oxide comprising an inner Al rich oxide thin layer with a Fe rich oxide on top (figure 189). EDS analysis in combination with XRD (figure 4b) indicated that this outer oxide is  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (probably with some  $\text{Al}_2\text{O}_3$  which is soluble on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[234]</sup>), while some low intensity peaks can be attributed to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corresponding to the inner and thinner darker layer that can be observed in figure 4a. Although 650° C is considered low for the formation of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , it has already been

observed on diffusion aluminide coatings also exposed to steam at 650° C after 10,000 h of exposure <sup>[130]</sup>. A specimen taken after 4,000 h already exhibited this relatively thick bi-layered oxide (~ 10 µm), which doesn't significantly grow up to 10,000 h of steam exposure. In addition, no significant Al depletion could be measured below this layer indicating that this is a very protective oxide under steam at 650° C. Moreover, no coating-substrate interdiffusion was observed and therefore Al doesn't seem to be lost by inwards diffusion, ruling out for this overlay coating, the principal degradation mechanism observed on diffusion slurry iron aluminide coatings <sup>[232]</sup>.

#### **15.4.2.7 AlFeCoCr on P92**

AlFeCoCr corresponds to a brittle quasicrystalline alloy with very low thermal conductivity, close to that traditional thermal barrier coatings (TBC) based on yttria stabilized zirconia (YSZ). It has been previously been deposited by low plasma spray and the resulting coatings are very resistant to high temperature oxidation and hot corrosion <sup>[112]</sup>. The material was also coated by HVOF resulting in a 75µm layer showing some micro-cracks and porosity as can be seen in figure 197.

No evidence of degradation could be observed on the cross section micrograph of the sample exposed to 500h of steam oxidation (figure 198). In contrast, this coatings lost aluminum by interdiffusion leading to phase transformations and Kirkendall porosity.

#### **15.4.2.8 Fe30Cr5Al1Mo1Si on P92**

Oxidation testing results of a similar coating (without Mo and Si) up to 10,000 h were published earlier <sup>[130]</sup>. Although the commercial source was the same, the powder batch acquired for this set of new experiments contained 1 wt. % of both Si and Mo. The “as deposited” layer had the same composition as measured by EDS than the starting powder and a uniform microstructure exhibiting only one phase as seen in figure 202. This was confirmed by XRD as only peaks attributed to α-Fe (containing Cr, Al, Mo and Si) could be observed (figure 203). After

testing under steam at 650° C for 20,000 h no substrate attack could be observed and at least three phases were present within the coating (figure 209). The dark grey phase exhibits a composition similar to that of the as deposited coating, the lighter grey phase is very rich in Cr, corresponding to  $\sigma$ -FeCr phase, whereas the white precipitates are very rich in Mo with a composition close to that of the Cr6Fe18Mo5 phase in agreement with the XRD pattern shown in figure 210. Remarkably, that after 10,000 h no oxide layer could be observed on the surface of the coating by FESEM (even at very high magnification) in contrast to the results obtained in the earlier experiments with “pure” Fe30Cr5Al<sup>[130]</sup>. However, on a specimen removed after 20,000h, some sections of the coating’s surface were covered with a complex oxide (figure 209) and EDS analysis indicated the presence of Cr, Fe and Al in this oxide. The XRD patterns of both samples taken out at 10,000 and 20,000 h are very similar and consistent with the presence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure 211). Transformation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and or  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may slowly occur and it is also favored by the presence of Cr <sup>[130,131]</sup>. Some inter-lamellar, as well as interfacial (coating-substrate) oxidation could be observed, but without any major impact in the protective nature of the coating.

All of the deposited coatings showed better steam oxidation resistance than uncoated P92. Depending on their composition, pure or mixed protective oxides which were more or less stable were formed.

## 15.5 CONCLUSIONS

- I The coatings generated by thermal spraying using high velocity thermal spray, behave structurally more stable than the "slurry" aluminum. Although this type of coating due their higher production costs and difficulty to coat complex geometries, makes them only justifiable coatings, for certain components of the turbine

Even so, the use of both type aluminum "slurry" and HVOF coatings like protective coatings forming cromia or alumina oxides, it's a good option for protection against oxidation of new materials used to improve the efficiency of new power steam plants to operate at temperatures of 650 °C.

**II** The study carried out with and without coating in the oxidation resistance test at 100% steam atmosphere at 650°C at different times, even in some cases up to 70,000 hours (approx. 8 years test). It allows us to establish the following conclusions:

**II.1** Steels with low Cr content uncoated such as P22 and 23 show significantly a worse behavior against oxidation at 650°C in 100% steam at least until 7.000h of test than uncoated steel containing 9% Cr (P92). The worst behavior of steel against P22 P23 shows that the presence of other trace elements such as W, play an important role in the oxidation resistance of these steels.

**II.2** Ferritic steels P92 and P91, show significant oxidation at 650°C in the presence of 100% steam atmosphere. It is oxidation is increased substantially in the P92, confirming the negative effect of the presence of the alloying element W, with poorer performance against P91 after being tested at 650 °C for 20,000 hours. However, this increase in thickness of the oxide layer produces a loosening of the outermost layer, such as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), being able to cause damage by erosion of these particles at high pressure and temperature, materials which are in the power-down parts of the plant.

**II.3** The difference in the chemical composition of different steels P22, 23 and 92 appears to have no significant good performance against oxidation resistance at 100% steam at 650 °C at least until test 7.000h compared with the protective role in the formation of all  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  layer on the surface. It should be noted that even the Cr plays an important role in the

protection mechanism produced by this type of coating. However, these differences in the composition, if interdiffusion affects movement of the elements and thus the coating morphology and can affect the degradation thereof and durability.

**II.4** Slurry aluminide diffusion coatings are protective for at least 70,000 h but degrade by coating-substrate interdiffusion leading to a decrease on the Al concentration at the surface by diffusion of Al into the substrate to the appearance of deposition of acicular precipitates of AlN. These precipitates increase throughout the test in both size and distribution into the base material. Addition of aluminum in that movement inwards together with the iron of the substrate outwardly, produces a Kirkendall porosity associated. This porosity, unlike the case of using type Si alloying not appear to affect the coating's protection against oxidation. However, based on long-term steam oxidation experimental data, it could be estimated that a coating with a concentration of 4% by weight aluminum surface would remain protective test after 124,000 hours. Although stress relieving cracks form in these coatings, they do not propagate into the substrate.

**II.5** The contribution of Si and Ni in coatings "slurry" aluminum latter slows interdiffusion into the substrate, but in turn, generates Kirkendall porosity in the coating-substrate interface, which favors steam penetration into the interface, being able to produce a lifting and detachment of the coating.

**II.6** Despite the known failure mechanism protective oxide generated in steels with high Cr content when exposed to 600°C in water vapor atmosphere <sup>[133,134]</sup>, which is produced due to vaporization loss of chromium species volatile oxy-hydroxides. In the protective layer of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed in Ni20Cr and Fe50Cr coatings on P92, no evidence of loss of oxide is observed by this phenomenon, which added to the high Cr



content thereof gives it great durability to be progressively adding to this protective layer.

**II.7** The Fe17Cr coating low cost sprayed by HVOF, form a mixture of mixed oxides Fe,Cr in the outer layer that protect against oxidation, however, the coating quasicristalline AlFeCoCr failed use or as thermal barrier at 650°C due to degradation observed by interdiffusion with the substrate.

**II.8** Aluminum based coatings, Fe16Al, Fe32Al and FeCrAl generated by thermal spray have no degradation by interdiffusion with the substrate as happens to Al slurry coatings also even though the test temperature is only 650°C, it has been observed in all of them, forming a protective layer of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . In contrast to the case of Fe32Al cracking of the protective layer is observed, leaving behind steam penetration channels.

**II.9** The NiCrBSi coating exhibits unexpected behavior when exposed to 650°C in an atmosphere of 100% steam, and that despite its high content of Cr (even with a 10% more of the same), instead of forming a layer of protective chromium oxide forms a dense mixed oxide complex and composed of many elements which may separate at any time producing destructive phenomena in the plant. Despite that their contribution to the base material will clearly confers longest operating life.

**II.10** The high strength steel (ADD), forms a mixed oxide layer with a high content of Cr that despite the growth of the same, we see that its hardness is not practically affected. Making it a prime candidate as a coating element for plants where it is required, in addition to protection against oxidation one against erosion, such as for example valves or the walls of the fire water side.

## 15.6 OUTLOOK

Available results have demonstrated that coatings can significantly reduce steam oxidation at 650°C. Al, Cr and Si oxide former coatings have been deposited using a variety of deposition techniques and tested for steam oxidation resistance. However, a number of issues are still pending before oxidation resistant coatings can be used in steam turbines. For instance, most of the coatings described in this Thesis have not been tested under high steam pressure and moreover, their effects on the mechanical properties of the base materials have not been determined. In addition, although limited work has been carried out, there isn't enough data correlating laboratory and field testing results and there is no standard methodology for carrying out the steam laboratory testing. For instance, differences in steam chemistry (oxygen content and pH of feedwater for instance), flows, temperature cycles, etc. may also play a role.

Another important but little studied aspect is coating repairability. Limited work has been carried out in the EC project SUPERCOAT addressing the repair of slurry aluminide coatings with promising results but to present there are no other published or available results for other type of coatings and/or deposition techniques.

## CAPÍTULO 16

---

---

### BIBLIOGRAFÍA

---

**16.1 BIBLIOGRAFÍA**

1. P. Ennis y A.C. Filemonowicz, Creep resistant steels for power plant OMMI,1 (2002). 1-27.
2. H. Nomoto, Y. Kuroki, M. Fukuda y S. Fujitsuka, JSME International Journal, 49 (2006). 218-223.
3. 27 Blum R., Hald J. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte II, pp 1009-1016.
4. Janos M. Beer , "Progress in Energy and Combustion Science 33 (2007) 107–134.
5. R.L. Klueh y D.R. Harries, High-Chromium Ferritic y Martensitic Steels for Nuclear Applications. ASTM (2002).
6. R. Hashizume, K. Miki, T. Azuma, T. Ishiguro, Y. Murata y M. Morinaga, Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 88 (2002). 793-800.
7. R. Viswanathan, K. Coleman y U. Rao, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 83 (2006). 778-783
8. P.J. Ennis y W.J. Quadakkers, International Journal of Pressure Vessels and Piping. Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels, 84 (2007). 75-81
9. P.J. Ennis y W.J. Quadakkers, International Journal of Pressure Vessels and Piping. Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels, 84 (2007). 82-87.
10. A. Shibli y F. Starr, International Journal of Pressure Vessels and Piping. Development of and Integrity Issues with New High Temperature High Strength Steels, 84 (2007). 114-122.

11. Burstall, A.F., "A History of Mechanical Engineering," MIT Press, The Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, (1965).
12. Bennett, A.J., Weitzel P.S., Boiler Materials for UI- trasupercritical Coal Power Plants – Task 1B, Conceptual Design, Babcock & Wilcox Approach, USC T-3, Topical Report, DOE DE-FG26-01NT41175 & OCDO D-0020, February (2003).
13. Viswanathan, R., Shingledecker, J., Phillips, J., In Pursuit of Efficiency in Coal Power Plants, (ed. Sakrestad, BA) 35th International Technical Conference on Clean Coal and Fuel Systems 2010, Clearwater, FL, June (2010).
14. José A. Fernández Benitez, Tecnologías para la Innovación en la Generación de Energía Eléctrica (2003), Fundación COTEC.
15. G. Meetham y M.V.d. Voorde, Materials for High Temperature Engineering Applications. (2000) Springer.
16. R. Viswanathan y W. Bakker. 2000 International Joint Power Generation conference. in Materials for boilers in ultra supercritical power plants. (2000). Miami Beach: ASME.
17. W.T. Bakker, Materials for advanced boilers, in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. (1999). p. 435-444.
18. B.N. Goshchitskii, V.V. Sagaradze, V.I. Shalaev, V.L. Arbuzov, Y. Tian, W. Qun y S. Jiguang, Journal of Nuclear Materials, 307-311 (2002). 783-787.
19. B.N. Goshchitskii, V.V. Sagaradze, V.I. Shalaev, V.L. Arbuzov, Y. Tian, W. Qun y S. Jiguang, Journal of Nuclear Materials, 307-311 (2002). 783-787.
20. S. Frangini y A. Masci, Surface and Coatings Technology, 184 (2004). 31-39.
21. A.P. Tschiptschin, C.M. Garzon y D.M. Lopez, Tribology International. 180Years of Scratch Testing, 39 (2006). 167-174.

22. U. Kamachi Mudali, N. Bhuvaneswaran, P. Shankar y B. Raj, *Corrosion Science*, 46 (2004). 2867-2892.
23. J.D. Xing, Y.-M. Gao, E.Z. Wang y C.G. Bao, *Wear*, 252 (2002). 755-760.
24. C.-H. Hsu, J.-K. Lu y R.-J. Tsai, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006). 5725-5732.
25. J.X. Yang, Q. Zheng, X.F. Sun, H.R. Guan y Z.Q. Hu, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 331-334.
26. L. Geng, Y.-S. Na, y N.-K. Park, *Materials & Design*, 28 (2007) 978-981
27. J.-W. Lee y Y.-C. Kuo, *Surface and Coatings Technology*. ICMCTF 2005, 200 (2005). 1225-1230.
28. B. Fischer, S. Vorberg, R. Volkl, M. Beschliesser, y A. Hoffmann, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Selected presentations from the 16th International Plansee Seminar 2005, 24 (2006). 292-297.
29. L. He, X. Zhang, y C. Tong, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006). 3016-3020.
30. D. Vojtech, T. Kubatik, M. Pavlickova, y J. Maixner, *Intermetallics*, 14 (2006) 1181-1186
31. A.K. Gogia, *Defence Science Journal*, 55 (2005). 149-173.
32. J. Cao, F. Bai, y Z. Li, *Materials Science and Engineering: A*, 424 (2006). 47-52.
33. Y.L. Wang, I.P. Jones, y R.E. Smallman, *Intermetallics*, 14 (2006). 800-810.
34. M. Martínez, B. Viguié, P. Maugis, y J. Lacaze, *Intermetallics*, 14 (2006) 1214- 1220

35. E. Medvedovski, Wear, 249 (2001). 821-828.
36. Ronald L. Klueh D. R. H. High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications (ASTM) (2001).
37. Masuyama F., ISIJ international 41 N° 6, (2001), pp. 612-625
38. Bakker R, Viswanathan W. T., in Proceedings of 2000 international JoinPowder generation conference, Miami Beach, Florida, July 23-26, (2000).
39. Fujita T., ISIJ International 32 (2), (1992), 175-181
40. Kaneco K, Matsumura S., Sadakata A., Fijita K., Moon W-J., Ozaki S., Nishimura N., Tomokiyo Y., Materials science and engineering A 374, (2004), pp. 82.
41. Rohr V.M., Tesis Doctoral, Institute National Polytechnique de Toulouse (2005).
42. JA Álvarez Flórez y I Callejón Agramunt, Máquinas Térmicas Motoras I. 1 Universitat Politècnica de Catalunya, SL. (2002), Barcelona.
43. W.-Z. Wang, F.-Z. Xuan, K.-L. Zhu y S.-T. Tu, Engineering Failure Analysis, 14 (2007). 632-641.
44. K. Fujita, Surface and Coatings Technology. 13th International Conference on surface modification of materials by ion beams, 196 (2005). 139-144.
45. R. Ebara, Engineering Failure Analysis. Papers presented at the First International Conference on Engineering Failure Analysis Part III, 13 (2006). 516-525.
46. Z.-L. Xu, J.-P. Park, y S.-J. Ryu, Engineering Failure Analysis, 14 (2007). 694-701.

47. M.K. Lee, G.H. Kim, K.H. Kim, y W.W. Kim, *Journal of Materials Processing Technology*, 176 (2006). 140-145.
48. L.B. Niu, M. Kobayashi, H. Takaku, y T. Azuma, Aging effect on creep rupture properties of super-clean 9%CrMoV steel for steam turbine rotors of combined cycle power plants, in *Advances in Engineering Plasticity and Its Applications*, Pts 1 and 2. (2004). 931-936.
49. L.B. Niu, M. Okado, T. Azuma, Y. Sakai, M. Kobayashi, y H. Takaku, *Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 89 (2003). 796-802.
50. J.M. Fernández, A.R.P. Gómez, J.J.Q. Cancapa, A.R. de Arellano López, J.Llorca, J.Y. Pastor, S. Farmer, y A. Sayir, *Acta Materialia*, 54 (2006). 2195-2204.
51. H. Van Swygenhoven y J.R. Weertman, *Materials Today*, 9 (2006). 24-31.
52. R. Penny y D. Marriott, *Design for Creep*. 2ª ed. (1995) Chapman & Hall.
53. J. Pesicka, A. Dronhofer, y G. Eggeler, *Materials Science and Engineering A*. 13th International Conference on the Strength of Materials, 387-389 (2004). 176-180.
54. J.A. Charles, F.A.A. Crane, y J.A.G. Furness, *Selection and Use of Engineering Materials*. 3ª ed. (1997) Butterworth-Heinemann.
55. M. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. 1ª ed. (1993) Pergamon Press.
56. G. Meetham y M.V.d. Voorde, *Materials for High Temperature Engineering Applications*. (2000) Springer.
57. Lai G. Y., *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys* (ASM International, United States of America), (1990), pp. 230.
58. H. Nickel, W.J. Quadackers, y L. Singheiser, *Journal of Pressure Vessel Technology-Transactions of the Asme*, 128 (2006). 130-139.



59. S.A. Bradford, Fundamentals of Corrosion in Gases, in ASM Handbook, ASM, Editor. (1994).
60. Bradford S. A., in High temperature corrosion, Handbook A., Ed. (1994) pp. 62-76.
61. Schütze M., Protective Oxide Scales and Their Breakdown. Holmes D. R., Ed. (New York, 1997), pp. 165.
62. K.R. Trethewey y J. Chamberlain, Corrosion for Science and Engineering. 2ª ed (1995) Longman.
63. Trethewey J. C., Corrosion for science and engineering (London, ed. 2 edition, (1995), pp. 466.
64. T.P. Levi, K.A. Lichti, y A.J. Tack, Materials at High Temperatures, 18 (2001).65-70.
65. C.L. Zheng, F.Z. Cui, Z. Xu, X.S. Xie, y Z.Y. He, Surface & Coatings Technology,174 (2003). 1014-1017.
66. A. Ruh y M. Spiegel, Kinetic investigations on salt melt induced high-temperature corrosion of pure metals, in High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings. (2004). 61-68.
67. A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet y P. Scott, Surface and Interface Analysis, 34 (2002). 197-200.
68. Arroyo R. M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2002).
69. G.S. Han y W.D. Cho, Oxidation of Metals, 58 (2002). 391-413.
70. I. Kim y W.D. Cho, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 264 (1999). 269-278.
71. Y. Sato y D.J. Young, Oxidation of Metals, 55 (2001). 243-260.

- 
72. K. Segerdahl, J.E. Svensson, M.H.I. Panas, y L.G. Johansson, *Materials at High Temperatures*, 22 (2005). 69-78.
  73. K. Segerdahl, J.E. Svensson, y L.G. Johansson, *Materials and Corrosion- Werkstoffe Und Korrosion*, 53 (2002). 247-255.
  74. H. Asteman, K. Segerdahl, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Halvarsson, y J.E. Tang, Oxidation of stainless steel in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> environments - Role of chromium evaporation, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*. (2004). 775-782.
  75. J.R. Nicholls y M.J. Bennett, *Materials at High Temperatures*, 17 (2000).413-428.
  76. Agustín Sánchez Pascual, Tesis doctoral UCM: Nuevos Materiales para su Posible Empleo como Barreras Térmicas en Motores Aeronáuticos (1997).
  77. Zurek J., Nieto Hierro L., Pirón-Abellán J., Niewolak L., Singheiser L., Quadakkers W. " Effect of Alloying Additions in Ferritic 9-12%Cr Steels on the temperatura Dependence of the Steam Oxidation Resistance". *Materials Science Forum* (2004) vols 461-464, pp 791-798.
  78. Sims C, Stoloff N, Hagel W. *Superalloys II: High Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*. Capítulo 11. Editorial: Wiley and Sons (1987).
  79. Quadakkers W., Ennis P. "Materials for Advanced Power Engineering" (1998),Liege parte I, pp 123-138.
  80. Fukumoto M., Maeda S., Hayashi S, y Narita T. *Oxidation of Metals Vol 55* (2001), pp 401-422.
  81. Henry S., Galerie A. y Antoni L. *High Temperature Corrosion N° 5 parte I*, (2001) vol 369-372, pp 353-361.
  82. Laverde D., Gómez-Acebo T., Castro F. *corrosión Science* (2003).

83. Fry A., Osgerby S., Wright M. NPL Report, MATC (A)90 septiembre (2002).
84. J. Ehlers, D.J. Young, E.J. Smaardijk, A.K. Tyagi, H.J. Penkalla, L. Singheiser y W.J. Quadackers, *Corrosion Science*, 48 (2006). 3428-3454.
85. W. Quadackers, P.J. Ennis, J. Ehlers, y T. Link, *VDI Berichte*, (1999) 113-122.
86. H. Asteman, J. Svenson, L. Johansson y M. Norell, *Oxidation of Metals*, 52 (1999). 95-111.
87. A. Yamauchi, K. Kurokawa y H. Takahashi, *Oxidation of Metals*, 59 (2003). 517-527.
88. H. Asteman, J. Svensson, M. Norell y L. Johansson, *Oxidation of Metals*, 54 (2000). 11-26.
89. S. Henry, A. Galerie y L. Antoni, *Materials Science Forum*, 369-3 (2001). 353-360.
90. Nava-Paz J., Knödler R. *Proceedings de la conferencia de la acción COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (1998), parte I, p 451-459.*
91. Smaardijk E. Proyecto fin de Carrera del Instituto de Materiales en Sistemas de Energía del Centro de Investigación Forschungszentrum en Jülich Alemania. (1998).
92. Alicia Román Gárate: Proyecto Fin de Carrera de Ingeniería de Materiales UCM (2001).
93. Agustín Sánchez Pascual, Tesis doctoral UCM: Nuevos Materiales para su Posible Empleo como Barreras Térmicas en Motores Aeronáuticos (1997).
94. Trabajo de asignatura de Corrosión y Degradación de Materiales de Alicia Román Gárate (2000).

- 
95. "Thermal Spraying: Practice, Theory and Application", AWS Inc. (American Welding Society), (1985)
  96. Agustín Sánchez Pascual, "Nuevos materiales para su posible empleo como barreras térmicas en motores aeronáuticos", Tesis doctoral de la Universidad Complutense, (1997).
  97. "Thermal Spray Coatings", Robert C. Tucker, Jr., ASM Handbook, volumen 5 "Surface Engineering", (1994), p. 497 – 509.
  98. "Documentation to HVOF Coating System", Sulzer Metco, (1999).
  99. "Manuel de Formation à la Projection Thermique", SNMI (Société Nouvelle de Metallisation Industries), Avignon, Francia, (1994).
  100. "Manuel d'Utilisation Plasma Soufflé", SNMI (Société Nouvelle de Metallisation Industries), Avignon, Francia, (1994).
  101. D.G Morris y M. Muñoz-Morris, Revista de Metalurgia, Extr. (2005).498-501.
  102. H. Mehrer, M. Eggersmann, A. Gude, M. Salamon, y B. Sepiol, Materials Science and Engineering A,239-240 (1997). 889-898.
  103. Stoloff N. S., Liu C. T., Deevi S. C., Intermetallics 8(9-11), (2000), 1313-1320.
  104. D.G. Morris y M.A. Muñoz-Morris, Revista de Metalurgia, 37 (2001). 230-239.
  105. S. Kobayashi y T. Yakou, Materials Science and Engineering A, 338 (2002). 44-56.
  106. L. Levin, A. Ginzburg, L. Klinger, T. Werber, A. Katsman y P. Schaaf, Surface and Coatings Technology, 106 (1998). 209-213.

107. H.M. Soliman, K.E. Mohamed, M.E.D. ElAzim y F.H. Hammad, *Journal of Materials Science & Technology*, 13 (1997). 383-388.
108. O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma y K. Ishida, *Intermetallics*, 9 (2001). 755-761.
109. S. Hirose, T. Itoh, M. Makita, S. Fujii, S. Arai, K. Sasaki, y H. Saka, *Intermetallics*, 11 (2003). 633-642.
110. U. Burkhardt, Y. Grin, M. Ellner, y K. Peters, *Acta Crystallographica Section B- Structural Science*, 50 (1994). 313-316.
111. Viswanathan R., Purgert R., Rao U. *Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte II, pp 1109-1128.*
112. A. Agüero, F.J. García de Blas, R. Muelas, A. Sánchez y S. Tsipas, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 939-94
113. A.J. Blazewics and M. Gold, *ASME*, 78-JPGC-7 (1978)
114. I.M. Rehn, W.R. Applet and J. Stringer, *Corrosion* 80, Chicago, Il., March (1980), paper No. 192
115. EPRI Report CS-1811, Project 644-1, Corrosion problems in coal-fired boiler superheater tubes: Steam-side oxidation and exfoliation, April (1981).
116. Staubli M., Mayer K., Giselbrecht W., Stief J., DiGianfrancesco A., Kern T. *Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte II, pp 1065-1081.*
117. V. Rohr, M. Schütze, *Surface engieneering* Vol. 20 (2004), P 266
118. [www.e-pipe.co.kr](http://www.e-pipe.co.kr), ASTM Ferritic Alloy Steel Pipe for High Temperature Service. (ASTM A 335 M - 89 a / ASME SA 335 /ASTMA335/ASMESA335).

119. E. Cerri, E. Evangelista, S. Spigarelli y P. Bianchi, *Material Science and Engineering A.*, 245 (1998). 285-292.
120. S. Spingarelli y E. Quadrini, *Materials ans Desing*, 23 (2002). 547-552.
121. Z. Tökei, H. Viefhaus y H.J. Grable, *Applied surface science*, 165 (2000). 23-33.
122. P.J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter y A. Czyrska-Filemonowicz, *Acta Materialia*, 45 (1997). 4901-4907.
123. K. Rodak, A. Hernas y A. Kielbus, *Materials Chemistry and Physics*, 81 (2003). 483-485.
124. D. Richardot, J. Vaillant, A. Arbab y W. Bendick, *The T92/P92 book*. (2000): Vallourec & Mannesmann tubes.
125. H. Kreyre, F.Gärtner, H. J. Richter. High velocity oxy-fuel spraying state of the art, new developments and alternatives. *Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V*, Unterschleisheim, Alemania (2003), 5-17 ISSN:1612-6750
126. Colot D., Petelot D., Hoch P. Béranger G. *Materials Science Forum Vols 251-254* (1997) pp 641-648.
127. A. Agüero and Raul Muelas, "Steam Oxidation of Slurry Aluminide Coatings on Ferritic Steels for Advanced Coal-Fired Steam Power Plants", *Materials Science Forum Vols. 461-464*, pp 957(2004)
128. Mikkelsen L., Linderorth S., Bilde-Sorensen J., Presentado en el 6º Simposio Internacional de Corrosión a Alta Temperatura y Protección de Materiales celebrado en Les Embiez, Francia, en mayo del (2004).
129. B.A. Pint, L.R. Walker, I.G. Wright, *Mater. High. Temp.*, Vol. 21 (2004), p. 175

130. Agüero A., Muelas R., Scarlin B., Knoedler R. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte II, pp 1143-1158.
131. Agüero A., Muelas R., Román A., Surface Modification Technologies XIV (2001) p 92.
132. Agüero A., García de Blas J., Muelas R., Sánchez A., Tsipas S. Materials Science Forum (2001) vols 369-372, pp 939-946.
133. Knödler R., Scarlin B. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte III, pp 1601-1611.
134. Abe F., Igarashi M., Fujitsuna N., Kimura K., Muneki S. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (1998), parte I, pp 259-268.
135. Fukuda Y., Tamura K., Sato T. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (1998), parte I, pp 461-469.
136. Vossen J., Gawenda P., Rath K., Röhrig M., Schorr M., Schütze M. Materials at High Temperature (1997) 14 (4) pp 387-401.
137. Gabrel J., Coussement C., Verelst L., Blum R., Chen Q., Testani C. High Temperature Corrosion N°5 parte II (2001), vol 369-372, pp 931-939.
138. Quadackers W., Williams C., Meadowcroft D. Informe del Proyecto COST 501-3 (1996).
139. Zurek J., Pastor A. Informe final de actividades de misiones COST 522 de corta duración. (2003)
140. Lepingue V., Louis G., Petelot D., Lefebvre B., Vaillant J. High Temperature Corrosion N° 5 parte I, (2001), vol 369-372, pp 239-247.

141. Kutsumi H., Itagaki T, Abe F. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte III, pp 1629-1638.
142. Bendick W., Gabrel J., Vaillant J., Vandenberghe B. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte III, pp 1361-1370.
143. Knezevic V., Sauthoff G. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte III, pp 1289-1298.
144. Deshayes F., Bendick W., Haarman K., Vaillant J., Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (1998), parte I, pp 499-506.
145. Vanstone R. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte II, pp 1035-1047.
146. Ennis P., Quadakkers W. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte II, pp 1131-1142.
147. Foldyna V., Jakobová A., Vodárek V., Kroupa A., Kubon Z. Proceedings de la conferencia del programa COST 522 "Materials for Advanced Power Engineering" (2002), parte III, pp 1477-1485.
148. Oki S., Gohda S., Ueno G. Surface Modification Technologies XI, (1998), pp 246-255.
149. Kulinkin A., Feofilov S., Zakharchenya R. Physics of Solid State Vol 42, nº 5, (2000), pp 857-860.
150. Renusch D., Grimsditch M., Jorgensen D., Hodges J. Oxidations of Metals, Vol 56, (2001), pp 299-311.



151. Mikkelsen L., Linderorth S., Bilde-Sorensen J., Presentado en el 6º Simposio Internacional de Corrosión a Alta Temperatura y Protección de Materiales celebrado en Les Embiez, Francia, en mayo del (2004).
152. ASM Handbook vol 13:corrosión, 5ª edición, marzo (1996).
153. Agüero A, Marcos Gutiérrez and Raúl Muelas. Materials Science Forum (August 2006) vols 522-523, pp 205-212
154. Sundararajan T., Kuroda S., Itagaki T., Abe F. Thermal Spray (2003): Advancing the Science & Applying the Technology p 503-508.
155. A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J.P. Banks. Surface & Coatings Technology 201 (2007) p 6253-6260
156. Alina Agüero, Raúl Muelas, Ana Pastor, Steve Osgerby. Surface & Coatings Technology 200 (2005) pp 1219-1224
157. F. Abe, T.U. Kern, and R. Viswanathan, „Creep-resistant Steels”, Woodhead Publishing, CRC press Cambridge, England (2008).
158. R. Blum, R. W. Vanstone, “Materials development for boilers and steam turbines operating at 700°C, in: J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Chubert and P.J. Ennis (Eds.), Proc. 8th Liege Conf. Materials for advance Power Engineering. Liege. Belgium (2006). Pp 41-60.
159. José Luddey Marulanda, Saúl Isaac Castañeda, Francisco Javier Perez, “Study microstructure and composition of oxidation in steam at 700 and 750°C of austenitic steels AISI 304, 316 and 317” Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N. °67 pp. 98-111, Junio, (2013).
160. Neils B, Meier G. H.. and Pettit F. S., Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals (Cambridge University press, ed. 2nd Edition, (2006), pp.338.
161. A. Agüero, R. Muelas and V. Gonzalez, “HVOF Coatings for Steam Oxidation Protection”, Materials and Corrosion (2008), 59, No.5.

162. H. Hack, G. Stanko "Experimental Results for Fireside Corrosion Resistance of Advance Materials in Ultra-Supercritical Coal-Fired Power Plants", 32<sup>nd</sup> International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel System, June 10-15, (2007), Clearwater, Florida, USA.
163. R. Viswanathan, J.F. Henry, J. Tanzosh, "U.S. Program on Materials Technology for USC Power Plants" Advance in Materials Technology for fossil Power Plants, (2005) ASM international.
164. P.S. Weitzel, "Steam Generator for Advanced Ultra-Supercritical Power Plants 700 to 760°C", ASME (2011) Power Conference, July 12-14, Denver, Colorado.
165. R. Schwant, C. Shen, M. Soare, "New Materials Enable Unprecedented improvement in Turbine Performance" Advance Materials & Processes, January (2013).
166. Nicholls J.R., designing oxidation resistant coatings, JOM, (2000), pp.52(1), 28-35
167. J. Hald, Steel Res. J. "Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels" Vol. 67 (9) Stahleisen, Düsseldorf, Alemania (1996) 369–374.
168. K.H. Mayer, A. Scholz, Y. Wang, "investigations of ferritic/martensitic super heat resistant 11-12%Cr steels for 650°C power plants". Materials Science and Engineering Technology Vol.37(10) (2006) 806-811.
169. S. Jianian, Z. Longjiang and L. Tiefan, Oxid. Met., 48 (1997) 347.
170. T. Norby, J. Phys. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. IV. 3 (1993) 99.
171. P.J. Henderson, A. Karlsson, C. Davis, P. Rademakers, J. Cizner, B. Formarek, K. Göransson y J. Oakey, "Coatings For Steam Power Plants Under Advanced Conditions", Materials for Advanced Power Engineering 2002, II (2002) pp 785-799.

- 
172. S. Kalidakis y F.H. Stott, Materials Science Forum, 461-464 (2004) 1031-1038.
  173. Acción COST 522. Informe Final, Comisión Europea, Bruselas, (2004).
  174. Z. D. Xiang and P. K. Datta, Surface and Coatings Technology, 184 (2004)108-115.
  175. B. Alcock, Monitor Coatings, Reino Unido, resultados no publicados (2004).
  176. Y Liu and A.V. Levy, Surf. & Coat. Technol., 43-44, (1990) 836-847.
  177. M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo y T.A. Mäntyla, Materials for Advanced Power Engineering 2002, II (2002) 945-955.
  178. A. Hjörnhede y A. Nylund, Materials for Advanced Power Engineering 2002, II (2002) 979-988.
  179. G.W. Goward, D.H. Boone y C.S. Giggins, trans.Am.Soc.Met. 60(1967) 228-241.
  180. C. Houngninou, S. Chevalier y J.P. Larpin, Mater.Sci. Forum 461-464 (2004) 273-280.
  181. A.B. Smith, A.Kempster y J. Smith, surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 112-117.
  182. K.L. Choy, Prog. Mater. Sci. 48 (2003) 57-170.
  183. T.A. Kircher, B.G. McMordie y A.McCarter, Surf. Coat. Technol. 68-69 (1994) 32-37.
  184. R. Streiff, J.M. N`Gandu Muamba y D.H. Boone, Thin Solid Films 73 (1980) 43-52.
  185. K. Godlewski y E. Godlewska, Matter. Sci. Eng. 8 (1987) 103-109.

186. R. Bianco, R. Rapp y J.L. Smialek, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1191-1203.
187. B.M. Warnes, Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 7-12.
188. N.Czech, W. Schimitz y W.Stamm, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 28-36.
189. D.K. Gupta y D.S. Duval, US patent No. 4,585,481 (1986).
190. S.J. Grisaffe, NASA TMX-3410 (1976).
191. A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier y F.S. Pettit, prog. Mater. Sci. 46 (2001) 505-553.
192. A.C. Fox y T.W. Clyne, Surf.Coat.Technol. 184 (2004) 311-321.
193. D. Stöver y C. Funke. J. Process. Tech. 92 (1999) 195-202.
194. D.J. Wortman, B.A. Nagaraj y E.C. Duderstadt, Sci. Eng. AA121 (1989) 443-440.
195. A.Raibei y A.G. Evans, Acta Materialia 48 (2000) 3.963-3.976.
196. G. Merceron, R. Molins, J.L. Strudel, I. Alliat and L. Menneron. Materials for Advance Power Engineering (2002), (Université de Liege, European Commission,Germany). Pp 269-276.
197. Carlos A. Giudice, Andrea M. Pereyra. "Metodos de Aplicación e instalaciones de secado/curado para pinturas y recubrimientos" CIDEPINT (CIC-CONICET), centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata (2009).
198. Appleman, Bernard.- The Inspection of Coatings and Linings. The society for protective coatings, Estados Unidos de América, (1997).
199. Paint flow and pigment dispersion. T.C. Patton. Ed. J. Wiley & Sons, (1979).

200. Defectos superficiales en películas de pinturas. C. Vignolo, F. Varela López, A. Calvo. *Pinturas y Acabados Industriales*, 52-58, (1998).
201. Surface dynamics of defect formation in paint films. G.P. Bierwagen. *Progress in Organic Coatings*, 3, 101-106, (1975).
202. Film formation in waterborne coatings. A.G. Gilianski, C.R. Hegedus. Ed. American Chemical Society Symposium Series, 648, 286-300, (1996).
203. Paint Testing Manual. G.M. Grosman. Ed. G. G. Sward, ASTM STP 500, (1972).
204. Film formation from waterborne polymer dispersion. S. Zohrevand. 5 th Proc. Eur. Conf. Adv. Mater. Processes Applied, Vol. 2, 43-46, (1997).
205. Influence of fine particle size extenders on the optical properties of latex paints. L.Cuthrone. *J. of Coatings Technology*, 58 (736), 83-88, (1986).
206. "High-Chromium Cr-Ni Alloys to resist fuel Oil Ash Corrosion: A review of Developments and Experience 1955-1975, " Publication 4299, Nickel Development Institute, (1975).
207. Fuel Ash Effects on Boiler Design and Operation, Steam: Its Generation and Use, 40<sup>Th</sup> ed., S.C. Stultz and J.B. Kitto. Ed., Babcock & Wilcox Co., (1992).
208. G.L. Swalwa and D.M. Ward, Paper 126, presented at Corrosion /79. National Association of Corrosion Engineers, (1979).
209. B.F. Spafford, Conf. Proc. U.K. Corrosion 83, Institution of Corrosion Science & Technology Birmingham, U.K., (1982),p67.
210. Oksa, M y Metsäjoki, Optimizing NiCr and FeCr HVOF Coating Structures for High Temperature Corrosion Protection Applications. *J.Journal of Thermal Spray Technology*, ISSN 1059-9630, 02/(2015), Volumen 24, Número 3, pp. 436 – 453.
211. Bellucci, A; Bellini, S; Pileggi, R; Stocchi, D; Tuurna, S. Effect of Al Enrichment by Pack Cementation of FeCr Coatings Deposited by HVOF. *Journal of Thermal*

- Spray Technology, ISSN 1059-9630, 01/(2015), Volumen 24, Número 1, pp. 244 – 251.
212. Hussain, T; Dudziak, T; Simms, N J; Nicholls, J R. Fireside Corrosion Behavior of HVOF and Plasma-Sprayed Coatings in Advanced Coal/Biomass Co-Fired Power Plants. *Journal of Thermal Spray Technology*, ISSN 1059-9630, 06/(2013), Volumen 22, Número 5, pp. 797 – 807.
213. Oksa, Maria; Auerkari, Pertti; Salonen, Jorma; Varis, Tommi. Nickel-based HVOF coatings promoting high temperature corrosion resistance of biomass-fired power plant boilers. *Fuel Processing Technology*, ISSN 0378-3820, 09/(2014), Volumen 125, pp. 236 – 245.
214. K. P. Lillerud, P. Kofstad, Reoxidation of chromium with densified Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales. *Oxidation of Metals*. February 1982, Volume 17, Issue 1-2, pp 127-139.
215. Cinca, N; Dosta, S; Guilemany, J.M. Nanoscale characterization of FeAl-HVOF coatings. *Surface & Coatings Technology*, ISSN 0257-8972, (2010), Volumen 205, Número 4, pp. 967 – 973.
216. Vernhes, Luc; Lee, David A; Poirier, Dominique; Li, Duanjie; Klemberg-Sapieha, Jolanta E. HVOF Coating Case Study for Power Plant Process Control Ball Valve Application. *Journal of Thermal Spray Technology*, ISSN 1059-9630, 10/(2013), Volumen 22, Número 7, pp. 1184 – 1192.
217. Oksa, M; Metsajoki, J; Karki, J. Thermal Spray coatings for high-temperature corrosion protection in biomass co-fired boilers. *Advanced Materials & Processes*, ISSN 0882-7958, 02/ (2015), Volumen 173, Número 2, p. S15.
218. Szymański, Krzysztof; Hernas, Adam; Moskal, Grzegorz; Myalska, Hanna. Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for powerplant boilers -A review. *Surface and Coatings Technology*, ISSN 0257-8972, 04/(2015), Volumen 268, pp. 153 – 164.
219. Wouters, Yves; Pint, Bruce; Monceau, Daniel. Water Vapor Effects in High Temperature Oxidation. *Oxidation of Metals*, ISSN 0030-770X, 06/(2013), Volumen 79, Número 5, pp. 443 – 444.

220. Schmidt, D; Galetz, M.C; Schütze, M. Ferritic–martensitic steels: Improvement of the oxidation behavior in steam environments via diffusion coatings. *Surface and Coatings Technology*, ISSN 0257-8972, 12/(2013), Volumen 237, pp. 23 – 29.
221. Hamdani, Fethi; Abe, Hiroshi; Ter-Ovanessian, Benoit; Normand, Bernard; Watanabe, Yutaka. Effect of Chromium Content on the Oxidation Behavior of Ni-Cr Model Alloys in Superheated Steam. *Metallurgical and Materials Transactions A*, ISSN 1073-5623, 05/ (2015), Volumen 46, Número 5, pp. 2285 – 2293.
222. Chandra, K; Kranzmann, A; Saliwan Neumann, R; Oder, G; Rizzo, F. High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment. *Oxidation of Metals*, ISSN 0030-770X, 04/ (2015), Volumen 83, Número 3-4, pp. 291 - 316
223. Song, Ki O; Cho, Tong Yul; Yoon, Jae Hong; Lee, Chan Gyu; Shin, Kee Sam; Lee. Steam oxidation and surface hardness of power plant valve materials under the ultra super critical steam condition. *Metals and Materials International*, ISSN 1598-9623, 12/ (2008), Volumen 14, Número 6, pp. 721 – 727.
224. Knödler, Reinhard y Straub, Stefan. Steam Oxidation of Martensitic Steels and of Ni-Base Alloys: Comparison of Lab Tests with Operating Power Plants. *Oxidation of Metals*, ISSN 0030-770X, 08/ (2014), Volumen 82, Número 1, pp. 113 – 122.
225. R.Knödler, P.J. Ennis, BALTICA V Conference, Porvoo, June (2001), Proceedings p355.
226. F.Abe, H. Okada, S.Wanikawa, M. Tabuchi, T.Itagaki, K. Kimura and K. Yamaguchi, Proc. First Int. Conf. on Advances in Structural Steels, Nims, Tsukuba, Japan (2002).
227. T.U. Kern, M. Staubli, K.H. Meyer, K. Esher and G. Zeiler , *Materials for Advanced Power Engineering* (2002), 1049-1064.

- 
228. M. Staubli, K.H. Meyer, W. Gieselbrecht, J. Stief, A. DiGianfrancesco and T.U. Kern, *Materials for Advanced Power Engineering* (2002), 1065-1080.
229. T.U. Kern, M. Staubli, K.H. Meyer, B. Donth, G. Zeiler, and DiGianfrancesco, *Materials for Advanced Power Engineering* (2006), 843-854.
230. M. Staubli, R. Hanus, T. Weber, K.H. Meyer and T.U. Kern, *Materials for Advanced Power Engineering* (2006), 855-870.
231. W.J. Quadackers, P.J. Ennis, J. Zurek and M. Michalik, *Materials at High Temperature*, (2005), 22, 47-60.
232. A. Agüero, R. Muelas and M. Gutiérrez, *Materials Science Forum*, (2006), 522-523, 205-212
233. M.B. Henderson, M. Scheefer, A. Agüero, B. Allcock, B. Norton, D.N. Tsipas y R. Durham, "Development and Validation of Advanced Oxidation Protective Coatings for Super Critical Steam Power Generation Plants", *Materials for Advanced Power Engineering* (2006), 1553-1570.
234. L.M. Atlas and W.K. Sumica, *J. Amer. Ceram. Soc.*, (1958), 41, 50-60
235. D. Schmidt, M.C. Galetz, M.Schütze. Ferritic-Martensitic Steels: Improvement of the oxidation behavior in steam environments via diffusion coatings. *Surface and Coatings Technology* 237 (2013) 23-29.
236. Sukhpal Singh Chatha, Hazoor S. Sidhu, and Buta S. Sidhu, High Temperature behavior of a NiCr-Coated T91 Boiler Steel in the Platen Superheater of Coal-Fired Boiler. 22 (June 2013) 838-846.